

Untersuchungen über den Zusammenhang in den Änderungen der Dichten und Brechungsexponenten in Gemengen von Flüssigkeiten.

Von Dr. Adolph Weiss und Edmund Weiss.

(Ausgeführt im k. k. physikalischen Institute.)

Vorgelegt in der Sitzung vom 4. November 1858.

Die Arbeit beginnt mit einer Untersuchung des Einflusses jener Fehler, welchen die Bestimmung des Brechungsexponenten von Flüssigkeiten in Hohlprismen unterworfen ist, auf letzteren. Dieselben werden eingetheilt in Beobachtungsfehler, entstehend durch den Nichtparallelismus der Deckplatten, und Excentricitätsfehler; jede Classe derselben wird eigens untersucht, und bei den letzteren zwei Arten die Mittel angegeben, sie zu eliminiren. Bei der Anwendung der allgemein entwickelten Formeln auf die speciellen Fälle, bei denen gewöhnlich die Messung vorgenommen wird (senkrechte Incidenz- und Minimalstellung) zeigt sich der Umstand, dass bei der Minimumstellung der Coëfficient des Fehlers im Einfallswinkel sich annullirt, d. h. dass ein kleiner bei der Einstellung begangener Fehler auf den Brechungsexponenten gar nicht zurückwirkt; dies zeigt, dass man auch mit dieser Stellung, trotz der Unsicherheit der Einstellung, genaue Resultate zu erzielen im Stande ist.

Dann folgen die Resultate einer Beobachtungsreihe an Salzsäure, welche so angestellt ist, dass die durch Nichtparallelismus der Deckplatten entstehenden Fehler, so wie die sogenannten Excentricitätsfehler im Mittel aus je zwei Beobachtungen sich tilgen, so dass im Mittel aller Beobachtungen der wahrscheinliche Fehler in den Dichten nie 0·0002 und in den Brechungsexponenten 0·0001 übersteigt. Die Berechnung der Contractions- und Retardations-Coëfficienten aus den Dichten und Brechungsexponenten zeigt, dass beide so wie ihr Verhältniss ganz andere Gesetze befolgen als jene sind, welche bei den

früheren Substanzen gefunden wurden. Während sowohl bei Schwefel- als Salpetersäure die δ und θ bei grösserer Verdünnung abnehmen, zeigt sich hier der umgekehrte Fall: bei den höchsten Concentrationsgraden sind δ und θ sehr klein, wachsen aber bei fortschreitender Verdünnung mehr und mehr. Ebenso verschieden ist der Gang der θ von einer Linie des Spectrums zur anderen. Bei SO_2 und NO_2 nehmen dieselben vom rothen zum violetten Ende des Spectrums an Grösse ab; bei ClH ist dies wenigstens nicht bei allen Concentrationsgraden der Fall: in den höchsten nehmen dieselben an Grösse bei den brechbareren Strahlen zu; in den mittleren sind dieselben nahezu constant, und in den niedrigeren nehmen sie sogar an Grösse vom rothen zum violetten Ende ab, wie dies an den früheren Säuren beobachtet wurde. Das Verhältniss $\frac{\delta}{\theta}$ ist hier nicht mehr nahe = 2; es beträgt stets mehr als 2.0, zugleich ist ein Abnehmen desselben von den höchsten Concentrationsgraden gegen die niedrigsten zu nicht zu verkennen. (Etwas ähnliches zeigt sich, wiewohl nicht so deutlich, an SO_2 .)

Fasst man alles, was aus den bisherigen Beobachtungen folgt, zusammen, so ergibt sich Folgendes:

1. Die Contractions-Coëfficienten sind nicht nur bei verschiedenen Substanzen, sondern auch bei verschiedenen Concentrationsgraden einer und derselben Substanz verschieden.

2. Dasselbe ist mit den Retardations-Coëfficienten der Fall. Ihr Gang ist jedoch dem der δ insoferne analog, als ihre Grösse mit δ zu- und abnimmt. Allein diese sind auch verschieden bei verschiedenen Linien eines und desselben Concentrationsgrades, und zwar nehmen sie von Roth gegen Violet hin an Grösse bald zu, bald ab.

3. Das Verhältniss $\frac{\delta}{\theta}$ ist für jede Substanz ein anderes; es ändert sich auch bei verschiedenen Concentrationsgraden ein und derselben Substanz und auch bei verschiedenen Linien ein und desselben Concentrationsgrades.

Es drängte sich auch wieder die Frage auf, ob die verschiedenen Anomalien, welche Salzsäure gegen SO_2 und NO_2 zeigt, durch Beobachtungsfehler erklärlich seien. Zur Entscheidung derselben wurden dieselben Fehlergleichungen benützt, welche schon in der früheren Arbeit zu einem gleichen Zwecke gedient hatten. Der Einfluss derselben zeigte sich hier, trotz der genaueren Beobachtungen,

so bedeutend, dass man wohl, wollte man die Sache auf die Spitze treiben, nicht nur die θ von einer Linie zur anderen als constant ansehen könnte, sondern auch das Verhältniss $\frac{\delta}{\theta}$ als ein solches von einem Concentrationsgrade zum anderen gelten lassen könnte. Da sich auch bei SO_2 und NO_2 derselbe Fall ereignete, so ersieht man daraus, dass durch Beobachtungen, welche die Genauigkeit der eben vorliegenden nicht weit überschreiten, diese Fragen keineswegs mit Sicherheit beantwortet werden können. Es wurde daher der Versuch gemacht, die Erscheinungen, unter theoretischen Gesichtspunkten zu erklären.

Zuerst wurde die Frage aufgenommen, ob die θ von einer Linie zur andern constant seien, und wenn dies nicht der Fall wäre, welche Veränderung mit ihnen vorgehe. Zur Beantwortung derselben kann die frühere Fehlergleichung benützt werden: um nämlich den Einfluss des Überganges von einer Linie zur andern zu erfahren, hat man in dieselbe nur die betreffende Änderung der Brechungsexponenten einzuführen, und die anderen Grössen als constant, d. h. ihre Veränderungen als = 0 anzusehen. Die so erhaltene Gleichung hat die Form:

$$\Delta\theta = A \Delta n_1 + B \Delta n_2 + C \Delta N.$$

Führt man die Bedingung, dass θ von einer Linie zur anderen constant sei ($\Delta\theta = 0$), ein, so ergibt sich daraus sogleich eine Bestimmungsgleichung für $\frac{\delta}{\theta}$; sie zeigt, dass unter dieser Voraussetzung $\frac{\delta}{\theta}$ für verschiedene Concentrationsgrade nicht constant sein könne. Allein jene Voraussetzung ist unstatthaft; wie sich sogleich ergibt, berechnet man $\frac{\delta}{\theta}$ aus der dadurch entstehenden Gleichung. Sucht man aber ohne irgend eine Voraussetzung die Änderung des θ von einer Linie zur anderen, so zeigt sich, dass es von Roth gegen Violet hin zunehme oder abnehme, je nachdem

$$\frac{\delta}{\theta} < \frac{n_1 \Delta n_2 + n_2 \Delta n_1}{v_1 \Delta n_1 + v_2 \Delta n_2},$$

woraus sich ergibt, dass sehr wohl alle zwei Fälle bei ein und derselben Substanz bei verschiedenen Concentrationsgraden eintreten können (CH).

Nachdem also θ von einer Linie zur anderen nicht constant ist, kann das Verhältniss $\frac{\delta}{\theta}$ bei verschiedenen Concentrationsgraden höchstens für ein und dieselbe Linie constant sein. Eine der früheren ähnliche Untersuchung zeigt, dass dies dann eintrete, wenn

$$\Delta n_1 = \Delta n_2$$

d. h. die Ausdehnung des Spectrums für alle Substanzen gleich gross wäre. Da die Beobachtungen diesem widersprechen, ist auch $\frac{\delta}{\theta}$ bei verschiedenen Concentrationsgraden variabel.

Dann wird auf eine Eigenschaft der δ und θ bei einem speciellen Falle aufmerksam gemacht, welche schon in der Formel selbst liegt. Sind nämlich die Brechungsexponenten n_1, n_2, N von einer gewissen Zahl, etwa a , nur um Grössen erster Ordnung verschieden, d. h. ist:

$$n_1 = a + \alpha$$

$$n_2 = a + \beta$$

$$N = a + \gamma$$

so ist $\delta = \frac{\theta}{a} + \rho$,

wo ρ eine Grösse derselben Ordnung wie α, β, γ ist. Dieser Fall ist deshalb wichtig, weil er bei einer ganzen Classe von Körpern, nämlich den Gasen vorkommt, bei ihnen ist $a = 1$ und α, β, γ , also auch ρ , sind Grössen, die erst in der 4. Decimale zählende Ziffern haben; es ist also bis zur 4. Decimale genau, geht man aber zu höheren bloß näherungsweise:

$$\delta = \theta.$$

Zum Schlusse ist an einer Substanz, nämlich Salzsäure, der Versuch gemacht, die δ und θ und $\frac{\delta}{\theta}$ nach Potenzen der Concentration in Reihen zu entwickeln, d. h. die Coëfficienten der Gleichungen:

$$\begin{aligned} \delta &= a (1 + \alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_1^2 + \alpha_3 v_1^3 + \dots) \\ \theta &= b (1 + \beta_1 v_1 + \beta_2 v_1^2 + \beta_3 v_1^3 + \dots) \\ \frac{\delta}{\theta} &= c (1 + \gamma_1 v_1 + \gamma_2 v_1^2 + \gamma_3 v_1^3 + \dots) \end{aligned}$$

zu bestimmen. Dieselben wurden aus allen 9 Concentrationen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Allein es zeigt sich dabei, dass die Coëfficienten $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \beta_1 \dots$ nicht nur nicht zu

convergiren, sondern eher zu divergiren scheinen: $\alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3$. Ob dies bloß in den Beobachtungsfehlern liege, welche natürlich die Coefficienten der höheren Glieder am meisten entstellen, oder ob dadurch eine Andeutung gegeben sei, dass die Änderungen von δ θ etc. nicht bei allen Concentrationsgraden einem Gesetze folgen, sondern dass dieses, also die Reihe für δ und θ bei verschiedenen Concentrationsgraden sich ändere, ist wegen der bedeutenden Entstellung der δ und θ durch Beobachtungsfehler bis jetzt noch nicht zu entscheiden. Unmöglich dürfte letztere Ansicht keineswegs sein, da dieselbe Erscheinung bei allen vier bisher beobachteten Substanzen sich zeigt, wie die an denselben angestellten Berechnungen darthun. Nur ist noch zu bemerken, dass, sieht man von den äussersten Concentrationsgraden (0·9 und 0·1) ab ¹⁾, wenigstens näherungsweise für $\frac{\delta}{\theta}$ ein Ausdruck wie

$$\frac{\delta}{\theta} = A + B v_1 v_2$$

am besten zu genügen scheint.

I.

§. 1. Herr Prof. Grailich hat zuerst in einer Note (Sitzungsb. XXV. 515) mit Herrn Handl auf ein eigenthümliches Verhältniss zwischen Contractions- und Retardations-Coëfficienten hingewiesen. Einer von uns hat die begonnenen Untersuchungen im Verlaufe des vorigen Jahres mit H. Handl fortgesetzt, und vor Kurzem sind die Resultate derselben in den Schriften der k. Akademie erschienen ²⁾. Es schien daraus zu folgen, dass der Contractions-Coëfficient, in einem einfachen, commensurablen und für alle Concentrationsgrade constanten Verhältnisse zum Retardations-Coëfficienten stehe.

Untersuchungen, welche wir im Laufe des Sommers an Salzsäure anstellten, zeigten uns jedoch, dass dem nicht so sei, indem zum Beispiele eben bei der Salzsäure in den unteren Concentrations-

¹⁾ Wegen des grossen Einflusses der Fehler, die schon mehr als das Doppelte der nächsten (0·8 und 0·2) beträgt.

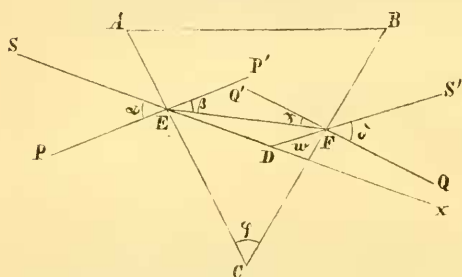
²⁾ Handl und A. Weiss, Untersuchungen über den Zusammenhang in den Änderungen der Dichten und Brechungsexponenten in Gemengen von Flüssigkeiten und Verbindungen von Gasen. Mit 1 Tafel. Sitzungsb. der kais. Akademie, 1858, XXX. Bd., S. 389. — Noch früher erschien Grailich und Handl, Sitzungsb. XXV, S. 515.

graden der Contractions-Coëfficient weit langsamer wächst als der Retardations-Coëfficient.

Ehe wir jedoch die Resultate dieser Beobachtungen sammt einigen an dieselben sich anschliessenden theoretischen Betrachtungen über die Ursachen der hier sich zeigenden Inconstanz dieses Verhältnisses darlegen, wollen wir einige Bemerkungen über die Art, wie dieselben angestellt wurden, um ein möglichst fehlerfreies Resultat zu erhalten, vorausschicken.

Vor allem anderen suchten wir zu ermitteln, wie die verschiedenen Fehler, welche bei der Messung der Winkel begangen werden, auf den Brechungsexponenten zurückwirken und wie sie paralytirt werden können. Die Beantwortung dieser Fragen ist nicht schwer.

Fig. 1.



Fällt auf ein Prisma ABC (Fig. 1), dessen brechender Winkel $ACB = \varphi$ ist, ein Lichtstrahl unter dem Winkel $SEP = \alpha$ [wo PP' und QQ' die betreffenden Einfallslothe sind], so bestehen, wenn die Winkel $P'EF$,

$Q'FE$, QFS' der Reihe nach mit β , γ und δ bezeichnet werden, zwischen diesen, dem Ablenkungswinkel $S'Dx = \omega$ und dem Brechungsexponenten der Substanz des Prisma's folgende Relationen:

$$\begin{aligned} \omega &= \alpha + \delta - \varphi \\ \varphi &= \beta + \gamma \\ \sin \alpha &= n \sin \beta \\ \sin \delta &= n \sin \gamma. \end{aligned}$$

Diese Beziehungen, mittelst deren man aus je drei dieser Grössen die übrigen finden kann, benützt man gewöhnlich dazu, den Brechungsexponenten aus den drei Winkeln α , φ und ω , welche man sich durch directe Messung leicht verschaffen kann, zu bestimmen. Die Ermittlung desselben aus den oben angeführten Gleichungen durch Einführung von Hilfswinkeln in einer zum Berechnen mit Logarithmen tauglichen Form ist nicht schwierig¹⁾; wir wollen uns aber hier mit

¹⁾ Eine solche Auflösung durch Hilfswinkel hat Herr Professor Grailich in seiner bekannten Preisschrift benützt.

dieser Auflösung nicht beschäftigen, sondern die für unsere Zwecke wichtigere directe angeben. Sie ist

$$n = \frac{1}{\sin \varphi} \sqrt{1 - \frac{1}{2} [\cos \omega + \cos 2a - \cos (2a - \omega) + \cos (2\varphi + \omega) - \cos (2a - 2\varphi - 2\omega) + \cos (2a - 2\varphi - 2\omega)]}$$

Die Winkel a , φ und ω können nun begreiflicher Weise mit verschiedenen Fehlern behaftet sein. Die hauptsächlichsten Quellen derselben sind indess folgende:

1. Unvermeidliche Beobachtungsfehler.

Bezeichnet man die Fehler, welche man in a , φ und ω begehen kann mit Δa , $\Delta \varphi$ und $\Delta \omega$, so findet man, wenn die entsprechende Änderung im Brechungsexponenten mit Δn bezeichnet wird, aus der obigen Gleichung

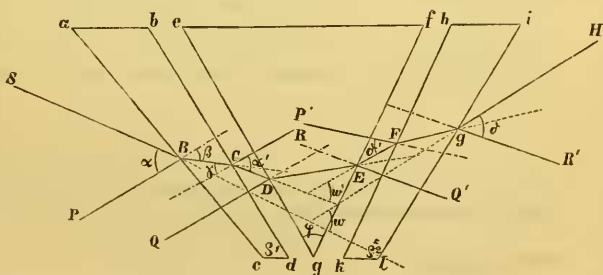
$$\begin{aligned} \Delta n &= \frac{\sin (\varphi + \omega - 2a)}{n \sin^2 \varphi} [\cos \varphi - \cos (\varphi + \omega)] \Delta a + \\ &+ \frac{\cos (\varphi + \omega - 2a)}{n \sin^2 \varphi} [\sin a \cos \varphi + \sin (\varphi + \omega - a)] \Delta \omega + \\ &+ \left[\frac{1}{2n \sin^2 \varphi} \left\{ 2 \sin a \cos (2\varphi + \omega - a) + \sin (2\varphi + 2\omega - 2a) \right\} - n \cot \varphi \right] \Delta \varphi \end{aligned}$$

Fehler dieser Art können nur durch zahlreiche Beobachtungen auf ein Minimum gebracht werden.

2. Bestimmt man die Brechungsexponenten einer Flüssigkeit durch Beobachtungen mittelst eines Hohlprisma's, so kommt eine zweite Fehlerquelle hinzu, wenn die hier nöthigen Deckplatten nicht vollkommen parallelfächig sind. Wegen dieses Umstandes bedürfen alle gemessenen Winkel einer Correction, welche man etwa auf folgende Weise finden kann.

Sind die Flächen der ersten Deckplatte $abcd$ (Fig. 2) nicht parallel, sondern unter dem Winkel ρ_1 gegen ein-

Fig. 2.



ander geneigt, so ist, wenn ν den Brechungsexponenten des Glases, α den Winkel des einfallenden, α' den des austretenden, β den des zuerst gebrochenen und γ den Winkel des an der Hinterwand auf fallenden Strahles mit dem Einfallslothe bezeichnet:

$$\begin{aligned}\sin \alpha &= \nu \sin \beta \\ \sin \alpha' &= \nu \sin \gamma \\ \gamma &= \beta + \rho_1.\end{aligned}$$

Der Unterschied

$$\alpha' - \alpha = \xi_1$$

wird, da ρ_1 sehr klein ist, es ebenfalls sein; bleibt man daher in der Entwicklung bei den ersten Potenzen dieser Grössen stehen, d. h. setzt man

$$\begin{aligned}\sin \rho_1 &= \rho_1 & \cos \rho_1 &= 1 \\ \sin \xi_1 &= \xi_1 & \cos \xi_1 &= 1\end{aligned}$$

so erhält man:

$$\xi_1 = \frac{\nu \cos \beta}{\cos \alpha} \cdot \rho_1 = \frac{\sqrt{\nu^2 - \sin^2 \alpha}}{\cos \alpha} \cdot \rho_1.$$

Hat δ dieselbe Bedeutung wie früher, und bezeichnen ρ_2 und ξ_2 dieselben Grössen für die zweite Deckplatte, wie ρ_1 und ξ_1 für die erste, so hat man ganz analog:

$$\xi_2 = \frac{\sqrt{\nu^2 - \sin^2 \delta}}{\cos \delta} \cdot \rho_2 \quad ^1).$$

¹⁾ Wollte man, was freilich nur in sehr wenigen Fällen nöthig sein dürfte, noch die zweiten Potenzen von ξ_1 und ρ_1 berücksichtigen, so hätte man zu setzen:

$$\begin{aligned}\sin \xi_1 &= \xi_1 & \cos \xi_1 &= 1 - \frac{1}{2} \xi_1^2 \\ \sin \rho_1 &= \rho_1 & \cos \rho_1 &= 1 - \frac{1}{2} \rho_1^2\end{aligned}$$

und erhielte dann

$$\xi_1 = \cotg \alpha \pm \sqrt{\rho_1^2 - 2\rho_1 \frac{\cos \beta}{\sin \alpha} \nu + \cotg^2 \alpha}.$$

Das obere Zeichen kann hier nicht gelten, weil ξ_1 nicht = 0 wäre, für $\rho_1 = 0$. Es ist also:

$$\xi_1 = \cotg \alpha - \sqrt{\rho_1^2 - 2\rho_1 \frac{\cos \beta}{\sin \alpha} \nu + \cotg^2 \alpha}.$$

Entwickelt man die Wurzelgrösse nach Potenzen von ρ_1 und vernachlässigt alle die zweite Dimension überschreitenden Grössen, so erhält man, wenn man von der Formel

$$\nu^2 \cos^2 \beta = \nu^2 - \sin^2 \alpha$$

Gebrauch macht:

Den brechenden Winkel des Prisma's findet man

$$\varphi' = \varphi + \rho_1 + \rho_2;$$

den Winkel des ersten einfallenden Strahles mit dem letzten aus-
tretenden :

$$\omega = \alpha + \delta - \varphi',$$

während der Ablenkungswinkel, welcher dem Brechungsexponenten
der Flüssigkeit entspricht:

$$\begin{aligned} \omega' &= \alpha' + \delta' - \varphi \\ &= \alpha + \delta - \varphi' + (\xi_1 + \xi_2) + (\rho_1 + \rho_2) \\ &= \omega + \xi_1 + \xi_2 + \rho_1 + \rho_2 \end{aligned}$$

ist. Um daraus den wahren Brechungsexponenten zu finden, sollten
wir unserer Berechnung die Grössen

$$\begin{aligned} \alpha' &= \alpha + \xi_1 \\ \varphi &= \varphi' - (\rho_1 + \rho_2) \\ \omega' &= \omega + \xi_1 + \xi_2 + \rho_1 + \rho_2 \end{aligned}$$

zu Grunde legen, statt welcher wir aber die Werthe

$$\begin{aligned} &\alpha \\ &\varphi' \\ &\omega \end{aligned}$$

verwenden, und so die Fehler

$$\begin{aligned} \Delta \alpha &= \xi_1 \\ \Delta \varphi &= -(\rho_1 + \rho_2) \\ \Delta \omega &= \xi_1 + \xi_2 + \rho_1 + \rho_2 \end{aligned}$$

begehen. Setzt man diese Grössen in die oben gegebene Fehler-

$$\xi_1 = \rho_1 \frac{\sqrt{v^2 - \sin^2 \alpha}}{\cos \alpha} - \frac{1}{2} \frac{v^2 - 1}{\cos^2 \alpha} \operatorname{tg} \alpha \cdot \rho_1^2$$

und auf gleiche Weise

$$\xi_2 = \rho_2 \frac{\sqrt{v^2 - \sin^2 \delta}}{\cos \delta} - \frac{1}{2} \frac{v^2 - 1}{\cos^2 \delta} \operatorname{tg} \delta \cdot \rho_2^2.$$

Vernachlässigt man hier ρ_1^2 und ρ_2^2 , so erhält man die oben gegebenen Werthe.

gleichung, so erhält man sogleich den Einfluss derselben auf die Brechungsexponenten, nämlich:

$$\begin{aligned} \Delta n = & \frac{\sin(\varphi + \omega - 2\alpha)}{n \sin^2 \varphi} [\cos \varphi - \cos(\varphi + \omega)] \xi_1 + \\ & + \frac{\cos(\varphi + \omega - \alpha)}{n \sin^2 \varphi} [\sin \alpha \cos \varphi + \sin(\varphi + \omega - \alpha)] [\xi_1 + \xi_2 + \rho_1 + \rho_2] - \\ & - \left[\frac{2 \sin \alpha \cos(2\varphi + \omega - \alpha) + \sin(2\varphi - 2\omega - 2\alpha)}{2n \sin^2 \varphi} - n \cot \varphi \right] [\rho_1 + \rho_2] \end{aligned}$$

und nach Vornahme aller möglichen Reductionen:

$$\begin{aligned} \Delta n = & \frac{\cos \alpha}{n \sin^2 \varphi} [\sin(\varphi + \omega - \alpha) \cos \varphi + \sin \alpha] \xi_1 + \\ & + \frac{\cos(\varphi + \omega - \alpha)}{n \sin^2 \varphi} [\sin(\varphi + \omega - \alpha) + \sin \alpha \cos \varphi] \xi_2 - \\ & - \frac{1}{\sin \varphi} \left[\frac{\sin \alpha \sin(\varphi + \omega - \alpha)}{n} + n \cos \varphi \right] (\rho_1 + \rho_2). \end{aligned}$$

Die Werthe von ξ_1 und ξ_2 als Functionen von ρ_1 und ρ_2 sind oben angegeben worden. Die Grössen ρ_1 und ρ_2 sind stets sehr klein: es ist daher schwer ihren Werth mit Genauigkeit zu ermitteln, am tauglichsten hierzu dürfte vielleicht ein gutes Sphärometer sein. Die Kenntniss derselben ist jedoch nicht nöthig, da man durch ein einfaches Mittel den Einfluss dieser Fehler ganz zu paralyisiren im Stande ist. Es besteht darin, dass man die Deckplatten in zwei ent-

Fig. 3.

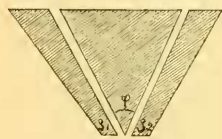


Fig. 4.



gegengesetzten Lagen

(wie Fig. 3 und 4 zeigt) auf das Hohlprisma legt.

Dadurch ändern nämlich alle Fehler ihre

Zeichen, wenn man dafür sorgt, dass der Einfallswinkel bei beiden Beobachtungen derselbe ist, und in dem Mittel beider Messungen erhält man also den wahren Werth des Brechungsexponenten selbst ohne Kenntniss der Grösse der Winkel ρ_1 und ρ_2 . Die Richtigkeit des hier Gesagten cröibt sich aus Folgendem. Ist (Fig. 3) α der

Einfallswinkel, β der Brechungswinkel, so ist $\beta + \rho_1$ der Einfallswinkel auf die zweite Fläche. Bezeichnet nun wieder

$$\alpha' = \alpha + \xi_1$$

den Winkel des austretenden Strahles mit dem Einfallslothe, so ist:

$$\begin{aligned} \sin \alpha &= \nu \sin \beta \\ \sin(\alpha + \xi_1) &= \nu \sin(\beta + \rho) \\ \xi_1 &= \frac{\nu \cos \beta}{\cos \alpha} \rho_1. \end{aligned}$$

Im zweiten Falle (Fig. 4) ist, wenn α der Einfallswinkel, β der Brechungswinkel, $\beta - \rho_1$ der auf die zweite Fläche auffallende und wenn

$$\alpha'_1 = \alpha + \xi'_1$$

der Winkel des Einfallslotthes mit dem austretenden Strahle ist:

$$\begin{aligned} \sin \alpha &= \nu \sin \beta \\ \sin(\alpha + \xi'_1) &= \nu \sin(\beta - \rho_1) \end{aligned}$$

also

$$\xi'_1 = - \frac{\nu \cos \beta}{\cos \alpha} \rho_1 = - \xi_1.$$

Für die zweite Deckplatte hat man ebenso:

$$\xi'_2 = - \xi_2 \text{)};$$

1) Diese Gleichheit mit entgegengesetzten Zeichen gilt aber nur für die Glieder erster Ordnung, denn es ist

$$\begin{aligned} \xi_1 &= \frac{\nu \cos \beta}{\cos \alpha} \rho_1 - \frac{\nu^2 - 1}{2 \cos^2 \alpha} \operatorname{tg} \alpha \cdot \rho_1^2 \\ \xi'_1 &= - \frac{\nu \cos \beta}{\cos \alpha} \rho_1 - \frac{\nu^2 - 1}{2 \cos \alpha} \operatorname{tg} \alpha \cdot \rho_1^2 \end{aligned}$$

also

$$\xi'_1 = - \xi_1 - \frac{\nu^2 - 1}{\cos^2 \alpha} \operatorname{tg} \alpha \cdot \rho_1^2.$$

Durch das angegebene Verfahren wird nämlich das Zeichen von ρ verkehrt; es sind deshalb alle Glieder, welche ρ in einer ungeraden Potenz enthalten, entgegengesetzt bezeichnet, jene, welche es in einer geraden enthalten, nicht; man kann dieselben also auch nicht wegschaffen. Übrigens sind Deckplatten, bei denen ρ so gross ist, dass man noch dieses Glied berücksichtigen muss, zur Messung nicht zu brauchen.

ferner ist der brechende Winkel des Prisma's im ersten Falle :

$$\varphi' = \varphi + (\rho_1 + \rho_2),$$

im zweiten

$$\varphi'_1 = \varphi - (\rho_1 + \rho_2),$$

und da der Winkel des einfallenden mit dem gebrochenen Strahle

$$\omega = \alpha + \delta - \varphi$$

ist, so ist im ersten Falle

$$\omega' = \omega + (\xi_1 + \xi_2 + \rho_1 + \rho_2)$$

und im zweiten

$$\omega'_1 = \omega - (\xi_1 + \xi_2 + \rho_1 + \rho_2).$$

Es ist somit in der ersten Stellung (Fig. 3)

$$\Delta\alpha = \xi_1$$

$$\Delta\omega = \xi_1 + \xi_2 + \rho_1 + \rho_2$$

$$\Delta\varphi = -(\rho_1 + \rho_2)$$

und in der anderen (Fig. 4)

$$\Delta\alpha = -\xi_1$$

$$\Delta\omega = -(\xi_1 + \xi_2 + \rho_1 + \rho_2)$$

$$\Delta\varphi = +(\rho_1 + \rho_2)$$

Man sieht daraus, dass in der That alle Fehler ihr Zeichen gewechselt haben, im Mittel der beiden Beobachtungen sich also der Einfluss derselben gegenseitig tilgt.

3. Eine letzte Classe von Fehlern entsteht dann, wenn der Scheitel der Winkel nicht vom Centrum des Kreises aus gemessen wird. Der leichteren Übersicht wegen wollen wir hier die zwei Fälle unterscheiden :

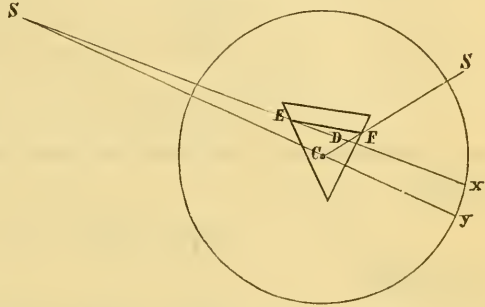
a) Die Drehungsaxe des Fernrohrs fällt mit dem Centrum des Kreises zusammen.

Da in diesem Falle nur Strahlen, welche durch das Centrum gehen, in das Fernrohr gelangen können, findet man bei einer unricht-

tigen Stellung des Prisma's nur den Deviations- und Einfallswinkel fehlerhaft; auf die Grösse des Brechungswinkels φ hat dies gar keinen Einfluss. Aber es werden auch die eben erwähnten Fehler im Deviations- und Einfallswinkel bei nur etwas beträchtlicher Entfernung der Lichtquelle ganz

Fig. 5.

verschwinden. Denn was den ersteren betrifft, so ist, wenn (Fig. 5) in S die Lichtquelle sich befindet und $SEFS'$ den Weg darstellt, den ein Lichtstrahl nehmen muss, um in der Richtung des



Centrums ($S' C$) gesehen zu werden, der eigentliche Deviationswinkel $S' D x = \omega$, während man durch Messung dafür die Grösse

$$S' C y = \omega'$$

findet; der Unterschied beider ist

$$\omega' - \omega = \Delta\omega = \angle DSC.$$

Neunt man $DC = d$ und die Entfernung der Lichtquelle vom Centrum des Kreises $CS = r$, so ist

$$r \sin \Delta\omega = d \sin \omega$$

oder wegen der Kleinheit von $\Delta\omega$

$$\Delta\omega = \frac{d}{r} \sin \omega.$$

In den meisten Fällen ist die Entfernung r gegen d sehr gross, und man kann die von der Lichtquelle ausgehenden Strahlen als parallel betrachten, daher

$$r = \infty$$

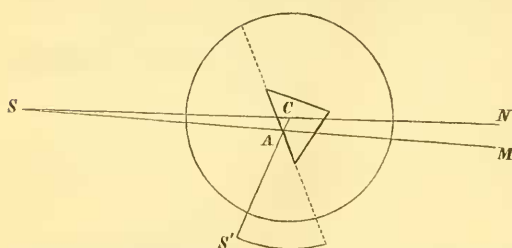
setzen, wodurch man

$$\Delta\omega = 0$$

erhält.

Ebenso verhält es sich mit der Änderung des Einfallswinkels. Die-

Fig. 6.



sen bestimmt man dadurch, dass man den Winkel des directen Strahles mit dem reflectirten misst, die Hälfte desselben ist das Complement

des Einfallswinkels. Auf diese Art erhält man (Fig. 6) statt des Winkels

$$S'AM = 180 - 2\alpha$$

den Winkel

$$S'CN = 180 - 2\alpha'.$$

Setzt man wieder

$$\alpha - \alpha' = \Delta\alpha$$

so ist, wenn $CA = d$, $CS = r$ gesetzt wird, da

$$CSA = 2(\alpha - \alpha') = 2\Delta\alpha,$$

auch

$$r \sin 2\Delta\alpha = d \sin 2\alpha$$

oder wegen der Kleinheit von $\Delta\alpha$

$$\Delta\alpha = \frac{d}{2r} \sin 2\alpha$$

Ist also die Lichtquelle sehr weit entfernt, so kann man hier ebenfalls $\Delta\alpha = 0$ setzen.

Wie diese Fehler vermieden werden können, wenn obige Annahme nicht gelten sollte, kann man im Allgemeinen nicht angeben, da sich mit der Änderung des Einfallswinkels auch die Lage des Scheitels des Deviationswinkels (ω) ändert ¹⁾. Bei der folgenden

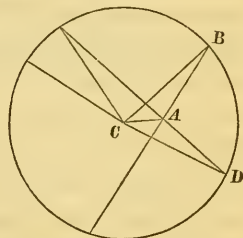
¹⁾ Übrigens ist es gut zu bemerken, dass bei der Ermittlung von ω und α zugleich durch directe Messung, einer derselben stets fehlerhaft bleiben muss, da die Scheitel beider ($\alpha = 0$ ausgenommen) nie zusammenfallen.

Besprechung jener Fälle, bei denen man mit speciellen Werthen des Einfallswinkels operirt, werden wir bei jedem derselben Mittel, dies zu erreichen, angeben.

b) Die Drehungsaxe des Fernrohrs fällt mit dem Centrum des Kreises nicht zusammen.

In diesem Falle muss man, um den Einfluss auf die zu messenden Winkel zu bestimmen, ausser der Entfernung der beiden Punkte, noch die Lage derselben gegen jene kennen. Nehmen wir an, der Scheitel der zu bestimmenden Winkel liege in der Umdrehungsaxe des Fernrohres, weil, wenn dies auch nicht der Fall ist, man doch nach den früheren Formeln dasselbe durch eine kleine Correction leicht erreichen kann; so ist, wenn C das Centrum, $CA = d$ die Entfernung der Umdrehungsaxe von demselben, $BAD = \varepsilon$ den zu messenden, $BCD = \varepsilon'$ den statt desselben gemessenen Winkel bezeichnen, und wenn die Lage der CA gegen den Winkel BCD durch den Winkel $BCA = \mu$ bestimmt ist

Fig. 7.



$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon' + (CBA + ADC) \\ &= \varepsilon' + (\Delta\varepsilon_1 + \Delta\varepsilon_2) = \varepsilon' + \Delta\varepsilon \end{aligned}$$

wo $\Delta\varepsilon_1$ und $\Delta\varepsilon_2$ durch folgende Gleichungen gegeben sind:

$$\begin{aligned} \sin \Delta\varepsilon_1 &= \frac{d \sin (\mu + \Delta\varepsilon_1)}{r} \\ \sin \Delta\varepsilon_2 &= \frac{d \sin (\varepsilon - \mu + \Delta\varepsilon_2)}{r} \end{aligned}$$

oder wegen der Kleinheit der Grössen $\Delta\varepsilon_1$ und $\Delta\varepsilon_2$ mit Hinweglassung aller die erste Ordnung überschreitenden Grössen

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_1 &= \frac{d}{r} \sin \mu \\ \Delta\varepsilon_2 &= \frac{d}{r} \sin (\varepsilon - \mu) \end{aligned}$$

Es ist also

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon &= \Delta\varepsilon_1 + \Delta\varepsilon_2 = \frac{d}{r} [\sin\mu + \sin(\varepsilon - \mu)] \\ &= \frac{2d}{r} \sin\frac{\varepsilon}{2} \cos\frac{\varepsilon - 2\mu}{2}. \end{aligned}$$

Fehler dieser Art gehören unter die sogenannten *Excentricitätsfehler*; das einfachste Mittel sie zu eliminiren besteht im Ablesen an zwei um 180° von einander abstehenden Nonien, weil das Mittel beider Ablesungen den gesuchten Winkel genau gibt. Ist dies an dem Instrumente, mit welchem man beobachtet, nicht möglich, so kann man die dadurch entstehenden Fehler auch ohne Kenntniss der Grössen d und μ , deren genauer Bestimmung grosse Hindernisse im Wege stehen, zwar nicht ganz wegschaffen, doch ihren Einfluss sehr verkleinern, wenn man das Prisma um $180^\circ - \varphi$ dreht. Dadurch wird der Einfallswinkel auf der zweiten Seite des Prisma's wieder α und der Fehler dem früheren beinahe gleich und entgegengesetzt bezeichnet, wie man leicht nachweisen kann.

§. 2. In der Praxis kommt dieser allgemeine Fall selten vor; man gibt dem Prisma gewöhnlich eine solche Stellung, dass der Einfallswinkel einen speciellen Werth erhält, der die Formel vereinfacht. Unter diesen speciellen Werthen verdienen zwei eine besondere Berücksichtigung, und zwar:

I. Derjenige, bei welchem der Strahl die erste Prismenfläche senkrecht trifft; für ihn ist

$$\begin{aligned} \alpha &= 0 \\ \beta &= 0 \\ \gamma &= \varphi \\ \delta &= \omega + \varphi. \end{aligned}$$

also

$$(1) \quad n = \frac{\sin(\omega + \varphi)}{\sin\varphi}.$$

Was den Einfluss der Fehler auf den Brechungsexponenten betrifft, so findet man durch Substitution des speciellen Werthes $\alpha = 0$ in die früheren Formeln:

1. Für die Beobachtungsfehler

$$\begin{aligned} \Delta n &= \frac{\cos \varphi - \cos (\varphi + \omega)}{n \sin^2 \varphi} \sin (\varphi + \omega) \Delta a \\ &+ \frac{\sin (2\varphi + 2\omega)}{2n \sin^2 \varphi} \Delta \omega \\ &+ \left[\frac{\sin (2\varphi + 2\omega)}{2n \sin^2 \varphi} - n \cotg \varphi \right] \Delta \varphi. \end{aligned}$$

Letzterer Ausdruck lässt sich dadurch sehr vereinfachen, dass man in ihm den eben (1) angegebenen Werth von n substituirt. Nach allen sich dabei ergebenden Reductionen wird

$$\begin{aligned} \Delta n &= \frac{\cos \varphi - \cos (\varphi + \omega)}{\sin \varphi} \Delta a \\ &+ \frac{\cos (\varphi + \omega)}{\sin \varphi} \Delta \omega \\ &- \frac{\sin \omega}{\sin^2 \varphi} \Delta \varphi \end{aligned}$$

Man sieht hier unter Anderem auf den ersten Blick, dass die Fehler im Allgemeinen desto kleiner werden, je grösser der brechende Winkel (φ) des Prisma's ist, was sich im Grunde wohl begreifen lässt.

2. Wegen Nichtparallelismus der Deckplatten hat man folgende Correction anzubringen:

$$\Delta n = \xi_1 \cotg \varphi + \xi_2 \frac{\cos (\varphi + \omega)}{\sin \varphi} - n (\rho_1 + \rho_2) \cot \varphi$$

$$\xi_1 = \nu \rho_1$$

$$\xi_2 = \frac{\sqrt{\nu^2 - \sin^2 (\omega + \varphi)}}{\cos (\omega + \varphi)} \rho_2.$$

Der Einfluss dieses Fehlers lässt sich, wie wir gezeigt haben, durch Umkehren der Platten beseitigen.

3. Den Excentricitätsfehler hat man bei der Bestimmung des Einfallswinkels gar nicht zu berücksichtigen, indem er hier, wo

man letzteren nicht durch directe Messung sucht, wegfällt. Der Scheitel des Deviationswinkels liegt in diesem Falle an der, der Lichtquelle abgekehrten Wand des Prisma's und man kann denselben daher leicht zum Zusammenfallen mit der Umdrehungsaxe des Fernrohres bringen, dadurch, dass man sich eine Linie durch dieselbe markirt und eben jene Wand daran stellt. Fällt dieser Umdrehungspunkt nicht mit dem Centrum des Limbus zusammen, so kann man, wenn das Instrument nicht zwei Nonien besitzt, die dadurch resultirenden Fehler ganz so, wie es früher angegeben worden, verkleinern.

II. Derjenige, wo man das Prisma so stellt, dass das Minimum der Deviation eintritt¹⁾. Dies geschieht, wenn

$$\alpha = \delta$$

$$\beta = \gamma$$

also

$$\alpha = \frac{1}{2} (\omega + \varphi)$$

$$\beta = \frac{1}{2} \varphi$$

ist. Dann wird

$$n = \frac{\sin \frac{1}{2} (\omega + \varphi)}{\sin \frac{1}{2} \varphi}$$

Der Einfluss der verschiedenen Fehler ist auch hier leicht gefunden, wenn man in die allgemeinen Formeln diese speciellen Werthe einführt.

1. Die für Beobachtungsfehler geltende Gleichung vereinfacht sich wieder bedeutend, wenn man n mittelst der dafür gegebenen Formel daraus eliminirt; sie nimmt dann folgende Form an:

$$(2) \quad \Delta n = 0 \cdot \Delta \alpha + \frac{\cos \left(\frac{\varphi + \omega}{2} \right)}{2 \sin \left(\frac{\varphi}{2} \right)} \Delta \omega - \frac{\sin \left(\frac{\omega}{2} \right)}{2 \sin^2 \left(\frac{\varphi}{2} \right)} \Delta \varphi.$$

Auch hier erweist sich ein grosser Brechungswinkel des Prisma's als vortheilhaft. Allein diese Gleichung ist in einer anderen Beziehung sehr lehrreich; sie zeigt eine Eigenschaft dieser Stellung, deren Vorhandensein ihre Brauchbarkeit zu genauen Untersuchungen begründet; es ist die, dass ein kleiner bei der Einstellung auf

¹⁾ Beizufügen wäre noch, dass der Gebrauch eines Collimateur sehr grosse Vortheile gewährt, indem hier z. B. die Schwankungen des Instrumentes, herbeigeführt durch die Nähe des Beobachters etc. ohne Nachtheil für die Beobachtung sind.

das Minimum der Deviation begangener Fehler auf den Brechungsexponenten gar keine Wirkung ausübt. Es ist nämlich bei dieser Beobachtungsmethode der Natur der Sache nach jener Punkt, wo das Minimum der Deviation eintritt, nicht genau zu bestimmen; diese Formel (2) zeigt uns aber, dass dies ganz ohne Einfluss ist.

Das hier gewonnene Resultat, dass innerhalb gewisser Grenzen der Einfallswinkel bei der Bestimmung des Brechungsexponenten ganz gleichgiltig ist, folgt, so paradox es für den Augenblick scheinen mag, von selbst, wenn man die dabei eintretenden Verhältnisse berücksichtigt. Man beobachtet nämlich derart, dass man den Limbus mit dem Prisma so lange dreht, bis das Spectrum seine Lage nicht mehr ändert ¹⁾. Sucht man nun mit dem Fernrohre genau jenen Punkt zu bestimmen, wo das Minimum der Deviation eintritt, d. h. jenen Punkt, wo das Spectrum die Richtung seiner Bewegung beim Fortdrehen ändert (umkehrt), so findet man, dass eine der Brewster'schen Linien, z. B. die \mathfrak{D} , bei einer geringen Drehung des Limbus (also auch zugleich des Prisma's) ihre Stellung gar nicht ändert, d. h. unverrückt am Fadenkreuze stehen bleibt. Es scheint also auf den ersten Blick, dass dieser Umstand eine beträchtliche Unsicherheit der Beobachtungen involvire, allein dem ist nicht so. Es ändert sich nämlich die Grösse des Deviationswinkels, auf welchen es hier allein ankommt, bei einem Vorwärts- oder Rückwärtsdrehen des Limbus, welcher das Prisma trägt, gar nicht, so lange nur die Linie sich nicht geradezu vom Fadenkreuze entfernt ²⁾. Man begreift zugleich, dass es ein blosser Zeitverlust ohne Vermehrung der Genauigkeit wäre, wollte man jede Linie einzeln ins Minimum der Deviation einstellen; es genügt, dies für eine der mittleren zu thun.

2. Der Nichtparallelismus der Deckplatten bewirkt folgende Änderung des Brechungsexponenten:

$$\Delta n = \frac{1}{2} \frac{\cos\left(\frac{\omega + \varphi}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\varphi}{2}\right)} (\xi_1 + \xi_2) - \frac{1}{2} n \cot g\left(\frac{\varphi}{2}\right) [\rho_1 + \rho_2]$$

¹⁾ Hat man das Fernrohr bei Beginn der Beobachtung auf die Lichtquelle eingestellt, so erscheinen die Linien im Spectrum nur dann scharf, wenn das Minimum der Deviation gerade erreicht ist.

²⁾ Dieses Drehen des Limbus hat nur eine Verschiebung des Nullpunktes der Theilung zur Folge, dessen Lage aber bei Beobachtungen, wo man einen Winkel aus der Differenz zweier Ablesungen bestimmt, gleichgiltig ist.

$$\zeta_1 = \frac{\sqrt{\nu^2 - \sin^2\left(\frac{\omega + \varphi}{2}\right)}}{\cos\left(\frac{\omega + \varphi}{2}\right)} \rho_1$$

$$\zeta_2 = \frac{\sqrt{\nu^2 - \sin^2\left(\frac{\omega + \varphi}{2}\right)}}{\cos\left(\frac{\omega + \varphi}{2}\right)} \rho_2$$

also einfacher:

$$\Delta n = \frac{1}{2 \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right)} \left[\sqrt{\nu^2 - \sin^2\left(\frac{\varphi + \omega}{2}\right)} - n \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right) \right] (\rho_1 + \rho_2).$$

Die Beseitigung dieses Fehlers ist bereits angegeben worden.

3. In Betreff der durch excentrische Stellung entstehenden Fehler ist zu bemerken, dass man hierbei den Einfallswinkel nicht zu berücksichtigen hat, weil man die Stellung, wo das Minimum der Deviation eintritt, unabhängig von jeder Messung sucht. Den Scheitel des Deviationswinkels kann man leicht in die Umdrehungsaxe des Fernrohres bringen; derselbe liegt nämlich in einer den Prisma-winkel halbirenden Linie. Um ihn also in die Umdrehungsaxe des Fernrohres zu bringen, hat man nichts zu thun, als durch dieselbe eine Linie zu ziehen und mit ihr diejenige in Coincidenz zu bringen, welche den Winkel des Prisma's halbirt. Die Bezeichnung dieser letzteren Linie geschieht am einfachsten durch je einen Strich an der vorderen und hinteren Fläche der Metallfassung des Prisma's; eine kleine etwa übrig bleibende Ungenauigkeit in der Bestimmung dieser Halbirlingslinie kann man noch dadurch wegbringen, dass man bei einer zweiten Beobachtung das Prisma um 180° wendet, wieder auf die Linie durch die Umdrehungsaxe des Fernrohres stellt und die Marken an der Metallfassung mit ihr in Coincidenz bringt. Dadurch kommt der Scheitel des Deviationswinkels einmal rechts, dann eben so weit links von der erwähnten Linie zu stehen, und es fällt im Mittel von je zwei solchen Beobachtungen der begangene Fehler weg. Dies Verfahren ist um so mehr anzurathen, als man ohne dasselbe und die früher angegebenen Correctionen ganz gewiss nur eine illusorische Genauigkeit der Beobachtungen erzielen wird. Auch wird dadurch der eigentliche Excentricitätsfehler, nämlich der durch das Nichtzusammenfallen der Umdrehungsaxe des Fernrohres mit dem

Centrum des Limbus entstehende, soweit eliminirt, als es ohne Ablesen an zwei entgegenstehenden Nonien möglich ist.

Aus dem bereits Gesagten ergibt sich daher, dass die Beobachtung durch Minimum der Deviation nicht nur eben so genaue Resultate bietet wie die durch senkrechte Incidenz, sondern auch noch weitere Vortheile gewährt, welche nicht leicht von einer anderen erreicht werden dürften.

Zum Schlusse geben wir in einer kleinen Tabelle für einen Prismenwinkel $\varphi = 45^\circ$ (der Fall, bei dem wir beobachteten) den Einfluss der Beobachtungsfehler bei der Minimalstellung auf die Grösse des Brechungsexponenten. Sie ist so eingerichtet, dass $\Delta\omega$ und $\Delta\varphi$ in Minuten ausgedrückt werden müssen.

$n =$	$\omega =$	$\Delta n =$
1·1	4° 47·4'	0·000345 $\Delta\omega$ — 0·000042 $\Delta\varphi$
1·2	9 40·4	0·000338 $\Delta\omega$ — 0·000084 $\Delta\varphi$
1·3	14 40·0	0·000330 $\Delta\omega$ — 0·000127 $\Delta\varphi$
1·4	19 47·4	0·000321 $\Delta\omega$ — 0·000171 $\Delta\varphi$
1·5	25 3 8	0·000311 $\Delta\omega$ — 0·000216 $\Delta\varphi$
1·6	30 30·6	0·000301 $\Delta\omega$ — 0·000261 $\Delta\varphi$
1·7	36 10·0	0·000289 $\Delta\omega$ — 0·000308 $\Delta\varphi$
1·8	42 4·4	0·000276 $\Delta\omega$ — 0·000357 $\Delta\varphi$
1·9	48 17·2	0·000261 $\Delta\omega$ — 0·000407 $\Delta\varphi$
2·0	54 52·8	0·000245 $\Delta\omega$ — 0·000458 $\Delta\varphi$

II.

Die Brechungsexponenten der Salzsäure wurden an demselben Goniometer bestimmt, an welchem früher dieselben bei Schwefel- und Salpetersäure gemessen worden waren. Auch die Dichten der Mischung bestimmten wir mit demselben Dichtenapparate; nur wurden, um die Mischung möglichst genau zu haben, von jedem Concentrationsgrade mehrere Mischungen ausgeführt; von jeder einzelnen aber sowohl die Dichte als auch die Brechungsexponenten ermittelt. Zur Bestimmung des letzteren bedienten wir uns bei allen

Messungen eines und desselben Prisma's, dessen brechender Winkel durch so zahlreiche Beobachtungen bestimmt wurde, dass er schwerlich um 0.1 Minuten fehlerhaft sein dürfte. Er ist

$$\varphi = 45^{\circ} 9' 57''.$$

Um ferner den Einfluss aller angegebenen Fehler auf den Brechungsexponenten so viel als möglich zu eliminiren, bestimmten wir denselben aus jeder Mischung bei einer doppelten Stellung des Prisma's; bei der ersten Stellung (*A*) stand die brechende Kante links (nachdem man auf's Minimum eingestellt hatte); nun wurden alle Deviationen bestimmt, hierauf das Prisma zernommen, sorgfältig gereinigt, die Deckplatten in der umgekehrten Lage darauf gelegt und die Kante nach rechts gewendet (*B*). Dadurch erhält der vom Nichtparallelismus der Deckplatten herrührende Fehler das entgegengesetzte Zeichen, fällt somit weg, und die Excentricitätsfehler werden so viel als möglich herausgeschafft in der Art, wie es S. 16 angegeben worden ist.

Der Erfolg dieser Art zu beobachten zeigt sich ganz deutlich in der weit höheren Genauigkeit der numerischen Werthe der Brechungsexponenten etc. für Salzsäure, welche es uns ermöglichten, daraus jene Schlüsse zu ziehen, welche weiter unten folgen werden.

Beobachtet man ohne Umkehren des Prisma's und ohne Messen der Deviation auf beiden Seiten, so wird man sehr häufig bei verschiedenen Beobachtungen eine Art Wanderung der Zahlen wahrnehmen ¹⁾. Die Brechungsindices z. B. von \mathfrak{A} werden denen einer zweiten Beobachtung von \mathfrak{B} genau entsprechen u. s. w., so dass man auf die Vermuthung kommt, man habe die Linien vertauscht. Dies ist aber nicht der Fall, sondern der Grund der Erscheinung liegt ausserhalb des Beobachters. Es ist nämlich, wie man leicht zeigen kann, die Summe aller oben angedeuteten Fehler in unserem Falle etwa 3'—4'. Nun beträgt aber der Abstand einer Brewster'schen Linie von der anderen fast genau eben so viel, der Erfolg ist also derselbe wie ein Verrücken der Linien um Eine derselben vor- oder rückwärts; mit anderen Worten, es stellt sich eine Wanderung der Zahlen ein.

¹⁾ Wir glauben hier die richtige Erklärung eines Phänomenes gegeben zu haben, das uns bei Schwefel- und Salpetersäure sehr viel Nachdenken und Vermuthungen kostete.

Die Brechungsexponenten wurden übrigens, wie man aus den folgenden Tabellen ersieht, nicht aus jedem Deviationswinkel gerechnet, sondern aus dem Mittel sämtlicher (5) Beobachtungen jeder einzelnen Stellung, weil sich dadurch die Beobachtungsfehler am vollständigsten eliminiren.

Die Beobachtungsmethode war im Allgemeinen, ausser den oben erwähnten Umkehrungen und den mehrfachen Mischungsbestimmungen, dieselbe wie bei der früheren Arbeit über Schwefel- und Salpetersäure.

Am Schlusse wurden noch die Mittelwerthe einer Beobachtungsreihe an Salmiaklösung hinzugefügt, welche auf dieselbe Art und aus derselben Zahl einzelner Beobachtungen erhalten wurden, wie die bei Cl.H angegebenen. Nur die Bezeichnung der Spectrallinien ist in so ferne geändert, als das Erste bei der Salmiaklösung sich zeigende Liniensystem wieder mit \mathfrak{A} bezeichnet wurde. Auch suchten wir alle Beobachtungen unter nahezu gleichen Temperaturen auszuführen, um von den durch dieselben bewirkten Änderungen in Dichten und Brechungsexponenten unabhängig zu sein.

Destillirtes Wasser.

TAB. I.

Temp.	ω_{21}	ω_{22}	ω_{26}	ω_{27}	ω_{28}	ω_{31}	ω_{32}	ω_{33}	ω_{34}	ω_{35}	ω_{36}	ω_{37}	ω_{38}	ω_{39}	ω_{40}
23°	Steilung A:														
	16° 20-0'	16° 22-5'	16° 23-0'	16° 28-5'	16° 31-0'	16° 32-5'
	16 21-0	16 23-0	16 26-0	16 29-0	16 31-5	16 32-5
	16 21-5	16 23-5	16 25-5	16 29-0	16 31-0	16 33-0
	16 19-5	16 23-0	16 23-0	16 27-5	16 30-5	16 33-5
	16 19-0	16 21-5	16 24-0	16 26-0	16 29-5	16 31-0
	Mittel:	16° 20-2'	16° 22-7'	16° 23-1'	16° 28-0'	16° 30-7'	16° 32-5'	1-3315	1-3324	1-3332	1-3340	1-3349	1-3355		
	Steilung B:														
	16° 22-5'	16° 24-5'	16° 27-0'	16° 30-5'	16° 33-0'	16° 35-0'
	16 22-0	16 24-0	16 27-5	16 30-0	16 32-0	16 34-5
16 24-5	16 26-5	16 29-0	16 31-0	16 32-5	16 35-5	
16 24-0	16 26-5	16 29-0	16 31-0	16 34-0	16 37-0	
16 25-5	16 27-5	16 30-0	16 31-5	16 34-5	16 37-5	
Mittel:	16° 23-7'	16° 25-8'	16° 28-5'	16° 30-8'	16° 33-2'	16° 35-9'	1-3326	1-3333	1-3342	1-3349	1-3357	1-3366			
Mittel aus 10 Beobachtungen:															
							1-3321	1-3329	1-3337	1-3344	1-3353	1-3360			

TAB. II.

Salzsäure. 0·1 Concentration.

Temp.	Dichte	ω_{21}	ω_{28}	ω_{25}	ω_{26}	ω_{27}	ω_{28}	ω_{29}	ω_{30}	N_{21}	N_{26}	N_{27}	N_{28}	N_{29}	N_{30}	
23° C.	1·0220 1·0200 1·0210 1·0215 1·0205	Stellung A:														
		16° 48·0'	16° 50·5'	16° 56·0'	16° 54·3'	16° 58·5'	17° 2·5'
		16 49·5	16 51·5	16 55·5	16 55·0	16 58·0	17 2·5
		16 49·0	16 51·5	16 54·0	16 54·0	17 0·5	17 4·5
		16 49·0	16 50·5	16 53·0	16 53·0	17 0·0	17 1·0
Mittel:	1·0210	16° 49·1'	16° 51·2'	16° 56·0'	16° 54·2'	16° 59·3'	17° 2·0'	1·3409	1·3415	1·3425	1·3431	1·3443	1·3451			
	23° C.	Stellung B:														
1·0220		16° 51·5'	16° 53·5'	16° 59·0'	16° 57·5'	17° 3·0'	17° 4·5'	
1·0200		16 53·5	16 55·5	17 1·0	16 57·0	17 2·5	17 5·5	
1·0210		16 52·5	16 54·5	17 0·0	16 58·0	17 2·0	17 5·0	
1·0215		16 51·0	16 53·0	17 0·5	16 56·5	17 1·5	17 4·0	
Mittel:	1·0210	16° 52·0'	16° 54·5'	17° 0·1'	16° 57·3'	17° 2·3'	17° 5·0'	1·3418	1·3427	1·3436	1·3444	1·3452	1·3460			
	Mittel aus allen 10 Beobachtungen:										1·3413	1·3421	1·3430	1·3437	1·3447	1·3455

0.2 Concentration.

TAB. III.

Temp.	Dichte	ω_{H_2}	ω_{O_2}	ω_G	ω_D	ω_E	ω_F	ω_G	ω_H	N_{H_2}	N_{O_2}	N_G	N_D	N_E	N_F	N_G	N_H	N_I	
26° C.	1.0405	Steilung A:																	
		170 18-0'	170 21-0'	170 23-5'	170 26-0'	170 29-0'	170 31-5'	170 34-5'
		17 16-0	17 19-5	17 22-5	17 25-5	17 28-5	17 31-5	17 33-5
		17 16-5	17 19-5	17 23-0	17 24-5	17 27-0	17 30-0	17 33-0
		17 15-5	17 18-5	17 20-0	17 24-0	17 26-5	17 30-5	17 32-5
		17 17-0	17 19-0	17 21-5	17 24-0	17 27-5	17 29-0	17 32-5
		Steilung B:																	
		170 18-0'	170 21-0'	170 24-0'	170 26-0'	170 29-5'	170 33-0'	170 36-0'
		17 16-5	17 20-0	17 23-0	17 25-5	17 28-5	17 32-5	17 36-0
		17 20-5	17 23-0	17 25-5	17 27-5	17 31-0	17 33-5	17 36-0
17 19-0	17 22-5	17 25-5	17 26-5	17 29-0	17 32-5	17 34-5		
17 20-0	17 21-0	17 23-5	17 25-5	17 28-5	17 32-0	17 33-5		
Mittel:	1.0406	170 18-5'	170 21-3'	170 24-3'	170 26-2'	170 29-3'	170 32-7'	170 35-2'	1.3505	1.3514	1.3523	1.3529	1.3539	1.3534	1.3534	1.3538	1.3538		
Mittel aus allen 10 Beobachtungen:																			
	1.0406								1.3502	1.3511	1.3519	1.3527	1.3538	1.3546	1.3553				

T. A. B. IV

0.3 Concentration.

Temp.	Dichte	ω_{H}	ω_{B}	ω_{C}	ω_{D}	ω_{E}	ω_{F}	ω_{G}	ω_{H}	ω_{I}	N_{H}	N_{G}	N_{E}	N_{D}	N_{F}	N_{R}	N_{O}										
23° C.	1-0383 1-0600 1-0390 1-0603 1-0393	Stellung A:										1-3587	1-3609	1-3616	1-3624	1-3633	1-3642										
		17° 46-0'	17° 49-0'	17° 52-0'	17° 53-3'	17° 55-3'	17° 59-0'	18° 0-0'																			
		17 44-0	17 48-0	17 51-5	17 53-0	17 56-0	17 59-0	18 3-0																			
		17 44-5	17 47-0	17 50-3	17 53-0	17 56-3	18 0-5	18 3-3																			
		17 41-5	17 46-0	17 49-3	17 52-0	17 54-3	17 57-5	18 1-0																			
		17 43-0	17 47-3	17 51-0	17 54-0	17 55-5	17 58-5	18 1-0																			
Mittel:	1-0393	17° 44-0'	17° 47-3'	17° 50-9'	17° 53-1'	17° 55-6'	17° 58-9'	18° 0-2'	1-3587	1-3609	1-3616	1-3624	1-3633	1-3642													
23° C.	1-0583 1-0600 1-0390 1-0603 1-0393	Stellung B:										1-3590	1-3610	1-3617	1-3627	1-3637	1-3645										
		17° 46-3'	17° 49-3'	17° 51-3'	17° 52-3'	17° 56-3'	17° 59-3'	18° 3-0'																			
		17 47-5	17 50-0	17 51-0	17 53-5	17 57-0	18 0-0	18 3-0																			
		17 47-5	17 50-3	17 53-0	17 55-3	17 59-0	18 1-3	18 3-3																			
		17 44-5	17 47-0	17 50-3	17 53-0	17 56-3	18 0-3	18 3-3																			
		17 44-0	17 47-3	17 51-0	17 54-3	17 56-3	17 59-3	18 2-5																			
Mittel:	1-0393	17° 45-8'	17° 48-7'	17° 51-4'	17° 54-0'	17° 57-4'	18° 0-2'	18° 3-1'	1-3592	1-3611	1-3619	1-3629	1-3639	1-3648													
Mittel aus allen 10 Beobachtungen:																											

0.4 Concentration.

TAB. V.

Temp.	Dichte	ω_{11}	ω_{21}	ω_{12}	ω_{22}	ω_{13}	ω_{23}	ω_{14}	ω_{24}	N_{11}	N_{12}	N_{13}	N_{14}	N_{21}	N_{22}	N_{23}	N_{24}		
240 C.	1-0750 1-0770 1-0785 1-0760 1-0775	Stellung A:							
		180 10-0'	180 13-5'	180 16-5'	180 19-0'	180 21-5'	180 23-5'	180 25-5'	180 29-0'										
		18 10-5	18 13-5	18 15-0	18 18-0	18 21-0	18 23-0	18 25-0	18 28-0										
		18 11-0	18 14-0	18 17-5	18 20-5	18 23-5	18 27-0	18 31-0	.										
		18 13-0	18 15-0	18 16-5	18 19-0	18 21-0	18 24-0	18 26-0	.										
18 10-0	18 14-5	18 17-5	18 20-5	18 23-5	18 26-5	18 28-5	
Mittel:	1-0774	180 10-6'	180 14-1'	180 16-6'	180 19-4'	180 22-1'	180 23-6'	180 28-5'	1-3673	1-3684	1-3692	1-3701	1-3710	1-3721	1-3730				
240 C.	1-0780 1-0770 1-0785 1-0760 1-0775	Stellung B:							
		180 13-0'	180 15-5'	180 18-0'	180 20-5'	180 23-5'	180 27-0'	180 30-0'	.										
		18 14-0	18 16-5	18 18-5	18 21-5	18 24-5	18 28-0	18 31-5	.										
		18 13-0	18 15-5	18 18-0	18 20-0	18 22-5	18 25-5	18 29-0	.										
		18 12-5	18 15-0	18 17-0	18 19-5	18 22-5	18 26-5	18 30-0	.										
18 13-5	18 17-0	18 20-0	18 22-5	18 25-0	18 28-0	18 32-0	
Mittel:	1-0774	180 13-2'	180 15-9'	180 18-3'	180 20-8'	180 23-6'	180 27-0'	180 30-5'	1-3681	1-3689	1-3697	1-3705	1-3714	1-3725	1-3737				
Mittel aus allen 10 Beobachtungen:										1-3677	1-3686	1-3695	1-3703	1-3714	1-3723	1-3733			

TAB. VII.
0.6 Concentration.

Temp.	Dichte	ω_{H}	ω_{S}	ω_{G}	ω_{D}	ω_{E}	ω_{F}	ω_{G}	ω_{H}	ω_{I}	N_{H}	N_{S}	N_{G}	N_{D}	N_{E}	N_{F}	N_{G}	N_{H}	N_{I}			
269 C.	1-1130	Stellung A:																				
		189 59-0'	190 1-3'	190 6-0'	190 8-3'	190 11-3'	190 14-3'	190 18-0'		
		19 0-3	19 2-5	19 6-3	19 8-5	19 12-0	19 13-3	19 18-3		
		1-1140	18 57-0'	19 0-0	19 3-5	19 8-0	19 11-5	19 13-3	19 17-5	
		1-1140	18 59-5	19 1-5	19 3-0	19 6-5	19 10-0	19 13-3	19 16-5	
		1-1130	18 57-3	18 59-5	19 3-3	19 7-0	19 10-5	19 14-0	19 17-3	
		Mittel:	1-1135	189 58-9'	190 1-4'	190 4-9'	190 7-7'	190 11-1'	190 14-6'	190 17-6'	1-3828	1-3836	1-3847	1-3836	1-3867	1-3878	1-3888	1-3878	1-3888	1-3878	1-3888	
		Stellung B:																				
		1-1135	190 4-0'	190 7-0'	190 11-0'	190 14-0'	190 17-3'	190 20-0'	190 22-3'	
		1-1130	19 3-3	19 6-0	19 10-0	19 13-3	19 17-3	19 20-5	19 23-0	
1-1140	19 4-5	19 6-3	19 10-5	19 12-0	19 13-0	19 19-0	19 22-0			
1-1140	19 5-3	19 8-0	19 11-0	19 13-0	19 19-0	19 20-5	19 24-0			
1-1130	19 5-3	19 8-0	19 10-5	19 14-5	19 18-0	19 19-5	19 22-0			
Mittel:	1-1133	190 4-6'	190 7-1'	190 10-6'	190 14-0'	190 17-4'	190 19-9'	190 22-7'	1-3830	1-3839	1-3867	1-3877	1-3888	1-3896	1-3906	1-3839	1-3848	1-3857	1-3867	1-3878	1-3887	1-3897
Mittel aus allen 10 Beobachtungen:																						

TAB. VIII.
0.7 Concentration.

Temp.	Dichte	ω_{H}	ω_{B}	ω_{G}	ω_{D}	ω_{A}	ω_{S}	ω_{D}	ω_{D}	N_{H}	N_{B}	N_{G}	N_{D}	N_{A}	N_{S}	N_{D}			
23° C.	{ 1.1310 1.1305 1.1330 1.1325 1.1300 }	Stellung A:		19° 31.0'	19° 34.5'	19° 38.0'	19° 40.5'	19° 43.3'											
		19° 25.0'	19° 28.5'	19° 31.0'	19° 34.5'	19° 38.0'	19° 40.5'	19° 43.3'											
		19 28.5	19 28.5	19 32.0	19 35.5	19 40.0	19 42.0	19 45.0											
		19 28.0	19 26.5	19 29.0	19 33.0	19 37.5	19 39.0	19 42.0											
		19 26.5	19 28.0	19 31.5	19 33.5	19 38.5	19 41.5	19 44.0											
19 26.0	19 30.0	19 32.5	19 33.0	19 39.5	19 42.5	19 45.0													
Mittel:	1.1314	19° 25.2'	19° 28.3'	19° 31.2'	19° 34.3'	19° 38.7'	19° 41.2'	19° 44.0'	1.3913	1.3923	1.3932	1.3942	1.3954	1.3964	1.3973	1.3988			
23° C.	{ 1.1310 1.1305 1.1330 1.1325 1.1300 }	Stellung B:		19° 32.0'	19° 38.0'	19° 44.5'	19° 44.5'	19° 49.0'											
		19° 29.0'	19° 32.0'	19° 34.5'	19° 38.0'	19° 41.5'	19° 44.5'	19° 49.0'											
		19 29.5	19 32.5	19 36.0	19 39.0	19 42.5	19 46.0	19 51.0											
		19 30.0	19 33.0	19 37.0	19 39.5	19 44.0	19 47.0	19 51.5											
		19 28.5	19 31.0	19 34.0	19 37.0	19 40.0	19 42.5	19 47.0											
19 31.0	19 33.5	19 36.0	19 40.0	19 43.0	19 45.0	19 50.0													
Mittel:	1.1314	19° 29.6'	19° 32.4'	19° 35.5'	19° 38.7'	19° 42.2'	19° 45.0'	19° 49.7'	1.3927	1.3936	1.3946	1.3956	1.3967	1.3975	1.3988				
Mittel aus allen 10 Beobachtungen:										1.3920	1.3929	1.3939	1.3949	1.3960	1.3969	1.3981			

0.8 Concentration.

TAB. IX.

Temp.	Dichte	ω_{21}	ω_{22}	ω_{25}	ω_{26}	ω_{27}	ω_{28}	ω_{29}	ω_{30}	N_{21}	N_{22}	N_{23}	N_{24}	N_{25}	N_{26}	N_{27}	N_{28}	N_{29}	
240 C.	1-1475	Stellung A:																	
	1-1480	190 48-0'	190 50-5'	190 53-0'	190 56-5'	190 59-0'	200 3-5'	200 7-0'
	1-1470	19 47-0	19 49-0	19 53-5	19 57-5	20 1-5	20 5-0	20 8-5
	1-1490	19 49-0	19 51-0	19 55-5	19 57-0	20 0-5	20 4-0	20 8-0
	1-1485	19 43-5	19 49-5	19 51-5	19 54-5	20 0-0	20 3-5	20 7-5
Mittel:	1-1480	190 47-3'	190 50-1'	190 53-6'	190 56-7'	200 0-1'	200 3-6'	200 7-3'	1-3983	1-3992	1-4003	1-4013	1-4024	1-4035	1-4047				
240 C.	1-1480	Stellung B:																	
		190 50-0'	190 54-0'	190 56-5'	200 0-0'	200 4-0'	200 8-0'	200 11-5'
		19 49-5	19 54-5	19 56-0	20 0-5	20 4-5	20 8-5	20 12-0
		19 51-5	19 55-0	19 57-5	20 0-5	20 5-0	20 8-5	20 10-5
		19 53-0	19 56-0	19 59-5	20 2-5	20 6-0	20 9-5	20 11-0
Mittel:	1-1480	190 51-4'	190 54-9'	190 57-6'	200 1-1'	200 4-9'	200 8-7'	200 11-8'	1-3997	1-4007	1-4016	1-4027	1-4039	1-4050	1-4061				
Mittel aus allen 10 Beobachtungen:										1-3990	1-4000	1-4009	1-4020	1-4032	1-4042	1-4054			

TAB. X.

0.9 Concentration.

Temp.	Dichte	ω_{21}	ω_{23}	ω_{25}	ω_{26}	ω_{27}	ω_{28}	ω_{29}	ω_{30}	ω_{31}	N_{23}	N_{26}	N_{27}	N_{28}	N_{29}	N_{30}	N_{31}	N_{32}	N_{33}			
23° C.	{ 1-1660 1-1640 1-1630 1-1660 1-1633 }	Stellung A:																				
		20 ⁰ 11-0'	20 ⁰ 14-5'	20 ⁰ 18-0'	20 ⁰ 20-5'	20 ⁰ 23-0'	20 ⁰ 25-0'	20 ⁰ 29-0'	20 ⁰ 32-5'													
		20 10-0	20 13-0	20 15-0	20 19-0	20 23-0	20 26-5	20 32-0														
		20 10-0	20 13-0	20 16-5	20 20-5	20 24-0	20 27-0	20 33-0														
		20 13-5	20 15-5	20 18-5	20 22-0	20 25-0	20 30-5	20 34-0														
		20 13-0	20 17-0	20 19-5	20 23-0	20 27-0	20 30-0	20 33-5														
Mittel:	1-1633	20 ⁰ 11-5'	20 ⁰ 14-6'	20 ⁰ 17-5'	20 ⁰ 21-0'	20 ⁰ 24-8'	20 ⁰ 28-6'	20 ⁰ 33-0'		1-4039	1-4070	1-4079	1-4091	1-4102	1-4114	1-4128						
23° C.	{ 1-1660 1-1640 1-1630 1-1660 1-1633 }	Stellung B:																				
		20 ⁰ 15-0'	20 ⁰ 18-5'	20 ⁰ 21-0'	20 ⁰ 24-5'	20 ⁰ 29-5'	20 ⁰ 32-5'	20 ⁰ 36-5'														
		20 15-5	20 19-0	20 20-5	20 24-0	20 28-5	20 32-5	20 36-0														
		20 16-5	20 18-5	20 22-5	20 25-5	20 29-0	20 32-0	20 35-0														
		20 15-0	20 19-5	20 22-0	20 26-0	20 30-0	20 33-0	20 36-0														
		20 15-0	20 19-0	20 21-5	20 24-0	20 30-0	20 34-0	20 38-0														
Mittel:	1-1633	20 ⁰ 15-4'	20 ⁰ 18-9'	20 ⁰ 21-5'	20 ⁰ 24-8'	20 ⁰ 29-4'	20 ⁰ 32-8'	20 ⁰ 36-3'		1-4072	1-4083	1-4093	1-4102	1-4117	1-4127	1-4138						
Mittel aus allen 10 Beobachtungen:																						
										1-4066	1-4077	1-4086	1-4097	1-4110	1-4120	1-4133						

A. Mittelwerthe für Salzsäure und Wasser.

Concentration	Temp	Dichte	N ₃	N ₂	N ₆	N ₇	N ₈	N ₉	N ₀
1.0	23° C.	1.1825	1.4141	1.4152	1.4162	1.4173	1.4186	1.4197	1.4208
0.9	23	1.1653	1.4066	1.4077	1.4086	1.4097	1.4110	1.4120	1.4133
0.8	24	1.1480	1.3990	1.4000	1.4009	1.4020	1.4032	1.4042	1.4054
0.7	24	1.1314	1.3920	1.3929	1.3939	1.3949	1.3960	1.3969	1.3981
0.6	26	1.1135	1.3839	1.3848	1.3857	1.3867	1.3878	1.3887	1.3897
0.5	24	1.0954	1.3755	1.3765	1.3774	1.3783	1.3793	1.3803	1.3812
0.4	24	1.0774	1.3677	1.3686	1.3695	1.3703	1.3714	1.3723	1.3733
0.3	23	1.0595	1.3590	1.3600	1.3610	1.3617	1.3627	1.3637	1.3645
0.2	26	1.0406	1.3502	1.3511	1.3519	1.3527	1.3538	1.3546	1.3555
0.1	25	1.0210	1.3413	1.3421	1.3430	1.3437	1.3447	1.3455	.
0.0	23	1.0000	1.3321	1.3329	1.3337	1.3344	1.3353	1.3360	.

B. Mittelwerthe für Salmiaklösung.

Concentration	Temp.	Dichte	N ₃	N ₂	N ₆	N ₇	N ₈	N ₉
1.0	16° C.	1.0710	1.3809	1.3818	1.3827	1.3837	1.3846	1.3854
0.9	16	1.0676	1.3765	1.3774	1.3782	1.3790	1.3799	1.3807
0.8	17	1.0641	1.3732	1.3741	1.3748	1.3757	1.3766	1.3776
0.7	16	1.0540	1.3656	1.3665	1.3673	1.3682	1.3691	1.3700
0.6	16	1.0470	1.3617	1.3625	1.3634	1.3643	1.3652	1.3661
0.5	18	1.0414	1.3567	1.3577	1.3586	1.3595	1.3602	1.3609
0.4	20	1.0340	1.3527	1.3535	1.3543	1.3550	1.3557	1.3566
0.3	18	1.0271	1.3477	1.3485	1.3492	1.3501	1.3510	1.3518
0.2	19	1.0200	1.3426	1.3434	1.3441	1.3450	1.3458	1.3466
0.1	19.5	1.0098	1.3383	1.3392	1.3399	1.3406	1.3413	1.3420
0.0	20	1.0000	1.3313	1.3320	1.3327	1.3335	1.3343	1.3351

Aus den Werthen der vorstehenden Tabellen suchten wir nach den schon öfter gebrauchten Formeln:

$$\delta = \frac{v_1 d_1 + v_2 d_2 - (v_1 + v_2) D}{v_1 v_2 D}$$

$$H = \frac{N(v_1 + v_2 + v_1 v_2 \delta) - (v_1 n_1 + v_2 n_2)}{v_1 n_1 v_2 n_2}$$

$$\frac{\delta}{\theta} = \frac{r_1 d_1 + r_2 d_2 - (r_1 + r_2) D}{N(r_1 + r_2 + r_1 r_2 \delta) - (r_1 n_1 + r_2 n_2) D} \cdot \frac{n_1 n_2}{D}$$

oder den symmetrischeren:

$$\theta = \frac{N(r_1 d_1 + r_2 d_2) - D(r_1 n_1 + r_2 n_2)}{r_1 r_2 n_1 n_2 D}$$

$$\frac{\delta}{\theta} = \frac{r_1 d_1 + r_2 d_2 - (r_1 + r_2) D}{N(r_1 d_1 + r_2 d_2) - D(r_1 n_1 + r_2 n_2)} \cdot n_1 n_2$$

die Werthe von δ und θ . Folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung derselben.

Werthe der δ und θ für alle Concentrationsgrade der Salzsäure.

Concentration	δ	θ_{21}	θ_{23}	θ_{25}	θ_{27}	θ_{29}	θ_{31}	θ_{33}
0.9	-0.0100	-0.0034	-0.0032	-0.0036	-0.0034	-0.0032	-0.0035	-0.0034
0.8	-0.0109	-0.0038	-0.0039	-0.0041	-0.0039	-0.0039	-0.0040	-0.0039
0.7	-0.0134	-0.0050	-0.0053	-0.0052	-0.0051	-0.0053	-0.0053	-0.0052
0.6	-0.0147	-0.0050	-0.0052	-0.0052	-0.0051	-0.0052	-0.0053	-0.0052
0.5	-0.0151	-0.0060	-0.0059	-0.0059	-0.0059	-0.0061	-0.0059	-0.0059
0.4	-0.0170	-0.0062	-0.0062	-0.0062	-0.0063	-0.0062	-0.0061	-0.0062
0.3	-0.0214	-0.0096	-0.0093	-0.0090	-0.0092	-0.0093	-0.0088	-0.0092
0.2	-0.0246	-0.0120	-0.0119	-0.0120	-0.0120	-0.0115	-0.0113	-0.0118
0.1	-0.0299	-0.0154	-0.0153	-0.0151	-0.0153	-0.0150	-0.0150	-0.0152

Werthe der δ und θ für alle Concentrationsgrade von Salmiaklösung.

Concentration	δ	θ_{21}	θ_{23}	θ_{25}	θ_{27}	θ_{29}	θ_{31}	θ_{33}
0.9	-0.0385	-0.0254	-0.0253	-0.0258	-0.0269	-0.0268	-0.0267	-0.0262
0.8	-0.0429	-0.0243	-0.0243	-0.0249	-0.0251	-0.0250	-0.0243	-0.0247
0.7	-0.0194	-0.0153	-0.0154	-0.0153	-0.0153	-0.0154	-0.0152	-0.0154
0.6	-0.0175	-0.0113	-0.0116	-0.0114	-0.0114	-0.0113	-0.0111	-0.0114
0.5	-0.0227	-0.0154	-0.0150	-0.0148	-0.0147	-0.0151	-0.0153	-0.0151
0.4	-0.0226	-0.0131	-0.0130	-0.0130	-0.0134	-0.0137	-0.0134	-0.0133
0.3	-0.0269	-0.0158	-0.0157	-0.0158	-0.0157	-0.0155	-0.0155	-0.0157
0.2	-0.0335	-0.0212	-0.0211	-0.0212	-0.0210	-0.0210	-0.0211	-0.0211
0.1	-0.0297

Mittelwerthe der $\frac{\delta}{\theta}$ für alle Concentrationsgrade der Salzsäure.

Concentration	$\frac{\delta}{\theta_{II}}$	$\frac{\delta}{\theta_{III}}$	$\frac{\delta}{\theta_{IV}}$	$\frac{\delta}{\theta_V}$	$\frac{\delta}{\theta_{VI}}$	$\frac{\delta}{\theta_{VII}}$	$\frac{\delta}{\theta_{VIII}}$
0.9	2.98	3.43	2.74	2.94	3.16	2.85	2.97
0.8	2.88	2.78	2.65	2.82	2.77	2.73	2.78
0.7	3.05	2.90	2.97	3.01	2.88	2.78	2.93
0.6	2.92	2.83	2.81	2.87	2.83	2.77	2.84
0.5	2.54	2.58	2.58	2.58	2.49	2.58	2.56
0.4	2.76	2.74	2.77	2.71	2.74	2.79	2.76
0.3	2.23	2.30	2.39	2.31	2.30	2.42	2.32
0.2	2.05	2.08	2.06	2.06	2.14	2.15	2.09
0.1	1.94	1.92	1.98	1.95	2.00	2.05	1.97

Mittelwerthe der $\frac{\delta}{\theta}$ für alle Concentrationsgrade von Salmiaklösung.

Concentration	$\frac{\delta}{\theta_{II}}$	$\frac{\delta}{\theta_{III}}$	$\frac{\delta}{\theta_{IV}}$	$\frac{\delta}{\theta_V}$	$\frac{\delta}{\theta_{VI}}$	$\frac{\delta}{\theta_{VII}}$	$\frac{\delta}{\theta_{VIII}}$
0.9	1.51	1.52	1.49	1.43	1.44	1.45	1.47
0.8	1.75	1.76	1.72	1.71	1.72	1.76	1.74
0.7	1.25	1.26	1.26	1.25	1.26	1.28	1.26
0.6	1.55	1.51	1.54	1.54	1.55	1.58	1.55
0.5	1.47	1.51	1.54	1.54	1.51	1.48	1.51
0.4	1.73	1.73	1.74	1.69	1.65	1.68	1.70
0.3	1.70	1.72	1.70	1.71	1.73	1.74	1.72
0.2	1.67	1.69	1.68	1.69	1.69	1.69	1.69
0.1

Man sieht aus diesen Tabellen, dass sich die Salzsäure ganz anders verhält als die früher gemessenen Säuren ¹⁾. Das Verhältniss $\frac{\delta}{\theta}$ ist variabel und schwankt nicht mehr um die Zahl 2; doch sieht man deutlich ein Abnehmen dieses Verhältnisses gegen die niederen Concentrationsgrade. Auch die δ und θ nehmen, ganz ver-

¹⁾ Sitzungsberichte, XXX, S. 389.

schieden von den früheren Beobachtungsreihen, bei den niederen Concentrationsgraden zu und die θ zeigen nur in letzteren eine Abnahme von einer Linie zur anderen, während in den höheren sogar eine beständige Zunahme stattfindet.

Um nun die Veränderungen, welche alle angegebenen Zahlen durch die möglichen Fehler der Beobachtung erlitten haben können, zu ermitteln, bedienen wir uns derselben Formeln, welche in der früheren Abhandlung angegeben wurden; sie lauten nach einigen weiteren Transformationen, durch welche sie in vieler Hinsicht zur Berechnung bequemer werden:

$$\Delta\delta = \frac{D-d_2}{r_1^2 D} \Delta v_1 - \frac{d_1-D}{v_2^2 D} \Delta v_2 + \frac{1}{v_1 v_2 D} [v_1 \Delta d_1 + v_2 \Delta d_2] - \\ - \frac{v_1 + v_2 + \delta v_1 v_2}{r_1 v_2 D} \Delta D$$

$$\Delta\theta = \frac{n_2 D - N d_2}{r_1^2 n_1 n_2 D} \Delta v_1 - \frac{N d_1 - n_1 D}{v_2^2 n_1 n_2 D} \Delta v_2 + \frac{N}{v_1 v_2 n_1 n_2 D} [v_1 \Delta d_1 + v_2 \Delta d_2] - \\ - \frac{N (v_1 + v_2 + \delta v_1 v_2)}{r_1 v_2 n_1 n_2 D} \Delta D - \\ - \frac{1 + v_2 n_2 \theta}{v_2 n_1 n_2} \Delta n_1 - \frac{1 + v_1 n_1 \theta}{v_1 n_1 n_2} \Delta n_2 + \\ + \frac{v_1 + v_2 + \delta v_1 v_2}{v_1 v_2 n_1 n_2} \Delta N$$

$$\Delta \frac{\delta}{\theta} = \frac{(n_2 D - N d_2) - (n_2 d_1 - n_1 d_2) + (N d_1 - n_1 D)}{n_1 n_2 D (r_1 v_2 \theta)^2} [v_2 \Delta v_1 - v_1 \Delta v_2] - \\ - \frac{N \frac{\delta}{\theta} - n_1 n_2}{v_1 v_2 n_1 n_2 \theta D} [v_1 \Delta d_1 + v_2 \Delta d_2 - (v_1 + v_2 + \delta v_1 v_2) \Delta D] \\ + \frac{(1 + v_2 n_2 \theta)}{v_2 n_1 n_2} \cdot \frac{\delta}{\theta^2} \Delta n_1 + \frac{(1 + v_1 n_1 \theta)}{v_1 n_1 n_2} \cdot \frac{\delta}{\theta^2} \Delta n_2 - \frac{(v_1 + v_2 + \delta v_1 v_2)}{n_1 n_2 r_1 v_2} \cdot \frac{\delta}{\theta^2} \Delta N.$$

Mit den in früherer Tabelle angegebenen Werthen berechneten wir die Coëfficienten dieser Differenzgleichungen und zwar die der

$\Delta\theta$ und $\Delta \frac{\delta}{\theta}$ für die Linien \mathfrak{A} und \mathfrak{F} , weil betreffende Coëfficienten wegen der bedeutenden Änderungen der θ in den verschiedenen Linien sich auch bedeutend ändern. Man findet dabei Tabellen, wie die S. 423 ff. der früheren Abhandlung angegebenen, wobei wir nur bemerken, dass bei Salzsäure wegen der Zunahme der δ und θ von den höheren zu den niederen Concentrationsgraden die grössten Fehler nicht wie bei SO_2 und NO_2 in den niedersten, sondern in den höchsten Concentrationsgraden begangen werden.

Wir führen die ausführliche Discussion dieser Fehlergleichungen nur an Salzsäure durch, um die Arbeit nicht zu sehr zu vergrössern, und bemerken zu den Salmiaklösungen, dass bei ihnen, da die Genauigkeit der Dichten und Brechungsexponenten der bei Cl. H erreichten wenig nachsteht, die Contractions- und Retardations-Coëfficienten aber weit grösser sind, die Beobachtungsfehler einen weit geringeren Einfluss ausüben.

Salzsäure.

Die Fehler in δ :

Tabelle I.

Concentration	$\Delta\delta =$
0.9	$0.18 \Delta r_1 - 1.48 \Delta r_2 + 8.59 \Delta d_1 + 0.95 \Delta d_2 - 9.53 \Delta D$
0.8	$0.20 \Delta r_1 - 0.75 \Delta r_2 + 4.35 \Delta d_1 + 1.09 \Delta d_2 - 5.43 \Delta D$
0.7	$0.24 \Delta r_1 - 0.51 \Delta r_2 + 2.95 \Delta d_1 + 1.26 \Delta d_2 - 4.20 \Delta D$
0.6	$0.28 \Delta r_1 - 0.39 \Delta r_2 + 2.24 \Delta d_1 + 1.50 \Delta d_2 - 3.73 \Delta D$
0.5	$0.35 \Delta r_1 - 0.32 \Delta r_2 + 1.83 \Delta d_1 + 1.82 \Delta d_2 - 3.64 \Delta D$
0.4	$0.45 \Delta r_1 - 0.27 \Delta r_2 + 1.55 \Delta d_1 + 2.32 \Delta d_2 - 3.85 \Delta D$
0.3	$0.62 \Delta r_1 - 0.24 \Delta r_2 + 1.35 \Delta d_1 + 3.15 \Delta d_2 - 4.48 \Delta D$
0.2	$0.96 \Delta r_1 - 0.21 \Delta r_2 + 1.20 \Delta d_1 + 4.81 \Delta d_2 - 5.99 \Delta D$
0.1	$2.06 \Delta r_1 - 0.20 \Delta r_2 + 1.05 \Delta d_1 + 9.80 \Delta d_2 - 10.86 \Delta D$

Tabelle II.

Fehler in θ für das Liniensystem \mathcal{A} des Spectrums:

Concentration	$\Delta \theta_a =$
0.9	$0.08 \Delta r_1 - 0.71 \Delta r_2 + 6.41 \Delta d_1 + 0.71 \Delta d_2 - 7.11 \Delta D - 5.31 \Delta n_1 - 0.59 \Delta n_2 + 5.89 \Delta N$
0.8	$0.09 \Delta r_1 - 0.36 \Delta r_2 + 3.23 \Delta d_1 + 0.81 \Delta d_2 - 4.04 \Delta D - 2.65 \Delta n_1 - 0.66 \Delta n_2 + 3.31 \Delta N$
0.7	$0.11 \Delta r_1 - 0.24 \Delta r_2 + 2.18 \Delta d_1 + 0.93 \Delta d_2 - 3.10 \Delta D - 1.77 \Delta n_1 - 0.76 \Delta n_2 + 2.52 \Delta N$
0.6	$0.13 \Delta r_1 - 0.18 \Delta r_2 + 1.65 \Delta d_1 + 1.10 \Delta d_2 - 2.74 \Delta D - 1.33 \Delta n_1 - 0.88 \Delta n_2 + 2.20 \Delta N$
0.5	$0.16 \Delta r_1 - 0.15 \Delta r_2 + 1.33 \Delta d_1 + 1.34 \Delta d_2 - 2.66 \Delta D - 1.06 \Delta n_1 - 1.06 \Delta n_2 + 2.12 \Delta N$
0.4	$0.21 \Delta r_1 - 0.13 \Delta r_2 + 1.12 \Delta d_1 + 1.68 \Delta d_2 - 2.80 \Delta D - 0.88 \Delta n_1 - 1.32 \Delta n_2 + 2.20 \Delta N$
0.3	$0.29 \Delta r_1 - 0.11 \Delta r_2 + 0.97 \Delta d_1 + 2.27 \Delta d_2 - 3.23 \Delta D - 0.75 \Delta n_1 - 1.76 \Delta n_2 + 2.52 \Delta N$
0.2	$0.44 \Delta r_1 - 0.10 \Delta r_2 + 0.86 \Delta d_1 + 3.45 \Delta d_2 - 4.29 \Delta D - 0.66 \Delta n_1 - 2.65 \Delta n_2 + 3.31 \Delta N$
0.1	$0.98 \Delta r_1 - 0.09 \Delta r_2 + 0.78 \Delta d_1 + 6.98 \Delta d_2 - 7.74 \Delta D - 0.58 \Delta n_1 - 5.30 \Delta n_2 + 5.89 \Delta N$

Tabelle III.

Fehler in θ für das Liniensystem $\bar{\theta}$ des Spectrums:

Concentration	$\Delta \theta_s =$
0.9	$0.08 \Delta r_1 - 0.70 \Delta r_2 + 6.39 \Delta d_1 + 0.71 \Delta d_2 - 7.09 \Delta D - 5.27 \Delta n_1 - 0.58 \Delta n_2 + 5.85 \Delta N$
0.8	$0.09 \Delta r_1 - 0.35 \Delta r_2 + 3.22 \Delta d_1 + 0.81 \Delta d_2 - 4.02 \Delta D - 2.63 \Delta n_1 - 0.66 \Delta n_2 + 3.29 \Delta N$
0.7	$0.11 \Delta r_1 - 0.24 \Delta r_2 + 2.17 \Delta d_1 + 0.93 \Delta d_2 - 3.09 \Delta D - 1.75 \Delta n_1 - 0.75 \Delta n_2 + 2.50 \Delta N$
0.6	$0.13 \Delta r_1 - 0.18 \Delta r_2 + 1.64 \Delta d_1 + 1.10 \Delta d_2 - 2.73 \Delta D - 1.31 \Delta n_1 - 0.88 \Delta n_2 + 2.19 \Delta N$
0.5	$0.16 \Delta r_1 - 0.15 \Delta r_2 + 1.33 \Delta d_1 + 1.33 \Delta d_2 - 2.65 \Delta D - 1.05 \Delta n_1 - 1.05 \Delta n_2 + 2.10 \Delta N$
0.4	$0.21 \Delta r_1 - 0.13 \Delta r_2 + 1.12 \Delta d_1 + 1.68 \Delta d_2 - 2.70 \Delta D - 0.87 \Delta n_1 - 1.31 \Delta n_2 + 2.19 \Delta N$
0.3	$0.28 \Delta r_1 - 0.11 \Delta r_2 + 0.97 \Delta d_1 + 2.26 \Delta d_2 - 3.22 \Delta D - 0.75 \Delta n_1 - 1.75 \Delta n_2 + 2.50 \Delta N$
0.2	$0.45 \Delta r_1 - 0.10 \Delta r_2 + 0.86 \Delta d_1 + 3.43 \Delta d_2 - 4.28 \Delta D - 0.65 \Delta n_1 - 2.63 \Delta n_2 + 3.29 \Delta N$
0.1	$0.96 \Delta r_1 - 0.09 \Delta r_2 + 0.77 \Delta d_1 + 6.96 \Delta d_2 - 7.71 \Delta D - 0.58 \Delta n_1 - 5.27 \Delta n_2 + 5.85 \Delta N$

Tabelle IV.

Fehler in $\frac{\delta}{\theta}$ für das Liniensystem \mathcal{A} des Spectrums.

Concentration	$\Delta \frac{\delta}{\theta_n} =$
0.9	$46 \Delta v_1 - 403 \Delta v_2 - 3123 \Delta d_1 - 346 \Delta d_2 + 3466 \Delta D - 4699 \Delta n_1 - 520 \Delta n_2 + 5219 \Delta N$
0.8	$43 \Delta v_1 - 172 \Delta v_2 - 1310 \Delta d_1 - 327 \Delta d_2 + 1634 \Delta D - 2018 \Delta n_1 - 502 \Delta n_2 + 2520 \Delta N$
0.7	$41 \Delta v_1 - 96 \Delta v_2 - 736 \Delta d_1 - 315 \Delta d_2 + 1048 \Delta D - 1072 \Delta n_1 - 458 \Delta n_2 + 1530 \Delta N$
0.6	$46 \Delta v_1 - 69 \Delta v_2 - 513 \Delta d_1 - 342 \Delta d_2 + 852 \Delta D - 771 \Delta n_1 - 513 \Delta n_2 + 1283 \Delta N$
0.5	$37 \Delta v_1 - 37 \Delta v_2 - 267 \Delta d_1 - 267 \Delta d_2 + 533 \Delta D - 450 \Delta n_1 - 449 \Delta n_2 + 900 \Delta N$
0.4	$53 \Delta v_1 - 35 \Delta v_2 - 251 \Delta d_1 - 377 \Delta d_2 + 625 \Delta D - 393 \Delta n_1 - 591 \Delta n_2 + 984 \Delta N$
0.3	$32 \Delta v_1 - 13 \Delta v_2 - 88 \Delta d_1 - 205 \Delta d_2 + 291 \Delta D - 175 \Delta n_1 - 410 \Delta n_2 + 585 \Delta N$
0.2	$32 \Delta v_1 - 8 \Delta v_2 - 49 \Delta d_1 - 194 \Delta d_2 + 243 \Delta D - 112 \Delta n_1 - 452 \Delta n_2 + 564 \Delta N$
0.1	$45 \Delta v_1 - 5 \Delta v_2 - 28 \Delta d_1 - 250 \Delta d_2 + 277 \Delta D - 73 \Delta n_1 - 669 \Delta n_2 + 743 \Delta N$

Tabelle V.

Fehler in $\frac{\delta}{\theta}$ für das Liniensystem \bar{g} des Spektrums:

Concentration	$\frac{\delta}{\theta} =$
0·9	39 Δr_1 — 352 Δr_2 — 2726 Δd_1 — 303 Δd_2 + 3026 ΔD — 4270 Δn_1 — 473 Δn_2 + 4743 ΔN
0·8	37 Δr_1 — 147 Δr_2 — 1119 Δd_1 — 278 Δd_2 + 1397 ΔD — 1803 Δn_1 — 449 Δn_2 + 2252 ΔN
0·7	32 Δr_1 — 74 Δr_2 — 560 Δd_1 — 240 Δd_2 + 798 ΔD — 883 Δn_1 — 377 Δn_2 + 1261 ΔN
0·6	38 Δr_1 — 59 Δr_2 — 436 Δd_1 — 291 Δd_2 + 725 ΔD — 688 Δn_1 — 458 Δn_2 + 1146 ΔN
0·5	38 Δr_1 — 38 Δr_2 — 274 Δd_1 — 274 Δd_2 + 546 ΔD — 463 Δn_1 — 462 Δn_2 + 926 ΔN
0·4	53 Δr_1 — 36 Δr_2 — 257 Δd_1 — 386 Δd_2 + 640 ΔD — 398 Δn_1 — 599 Δn_2 + 998 ΔN
0·3	39 Δr_1 — 17 Δr_2 — 112 Δd_1 — 262 Δd_2 + 372 ΔD — 204 Δn_1 — 479 Δn_2 + 683 ΔN
0·2	35 Δr_1 — 9 Δr_2 — 56 Δd_1 — 224 Δd_2 + 279 ΔD — 122 Δn_1 — 492 Δn_2 + 615 ΔN
0·1	51 Δr_1 — 6 Δr_2 — 34 Δd_1 — 305 Δd_2 + 338 ΔD — 81 Δn_1 — 740 Δn_2 + 822 ΔN

Um aus diesen Tabellen die Grösse des Einflusses der Fehler zu bestimmen, müssen wir zuerst den Werth der mit $\Delta v_1, \Delta v_2, \dots$ bezeichneten Grössen kennen.

Bei jeder einzelnen Mischung kann man aus Gründen, welche in der früheren Abhandlung angegeben sind, nicht leicht um mehr als $\frac{1}{300}$ des ganzen Volums fehlen. Da wir aber bei Salzsäure von jedem Concentrationsgrade vier Mischungen machten, dann diese zusammengossen und die so entstandene Mischung als fünfte betrachten, kann man wohl sagen, dass im Mittel aller der Fehler $\frac{1}{500}$ gewiss nicht erreicht. Um aber den Einfluss der Fehler eher zu gross als zu klein zu finden, setzen wir

$$\Delta v_1 = 0.002$$

$$\Delta v_2 = 0.002$$

Hat man m gleich gute Beobachtungen und geben diese für ein und dieselbe Grösse nach einander die Werthe n_1, n_2, \dots so ist, wenn man

$$x = \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}{m}$$

und

$$M = (x - n_1)^2 + (x - n_2)^2 + (x - n_3)^2 + \dots$$

setzt, nach der Methode der kleinsten Quadrate der mittlere Fehler Einer Beobachtung:

$$\varepsilon_2 = \sqrt{\frac{M}{m}},$$

der mittlere Fehler des arithmetischen Mittels:

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{m}} \cdot \sqrt{\frac{M}{m}} = \frac{1}{m} \sqrt{M}$$

und daraus der wahrscheinliche Fehler einer einzelnen Beobachtung:

$$r_2 = \rho \sqrt{2} \cdot \varepsilon_2 = \rho \sqrt{\frac{2M}{m}}$$

und endlich der wahrscheinliche Fehler des arithmetischen Mittels:

$$r = \rho \sqrt{2} \cdot \varepsilon = \frac{\rho}{m} \sqrt{2M}$$

wo ρ aus der Gleichung:

$$\int_0^{\rho} e^{-t^2} dt = \frac{1}{4} \sqrt{\pi}$$

zu suchen ist. Man findet:

$$\rho = 0.476936.$$

Wir geben hier den mittleren und wahrscheinlichen Fehler des arithmetischen Mittels in den Dichten und Brechungsexponenten, wobei, wie schon erwähnt, zu bemerken ist, dass von der Dichte je 5 Beobachtungen, von den Brechungsexponenten aber 10 gemacht wurden. Der Unterschied der Deviationen bei beiden Stellungen (*A*, *B*) des Prisma's wurde als nicht vorhanden betrachtet, und zwar mit vollem Rechte, denn er rührt nicht von Beobachtungsfehlern her, sondern von anderen störenden Einflüssen (Excentricitätsfehler etc.), die sich eben durch diesen Unterschied aufheben.

Mittlerer Fehler in:

Concentration	D	ω_{21}	ω_{23}	ω_{26}	ω_{27}	ω_{28}	ω_{29}	ω_{30}
1.0	0.0003	0.3'	0.4'	0.4'	0.3'	0.4'	0.5'	0.6'
0.9	0.0003	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.4	0.3
0.8	0.0003	0.4	0.2	0.4	0.4	0.2	0.3	0.4
0.7	0.0003	0.3	0.3	0.4	0.3	0.4	0.5	0.5
0.6	0.0004	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2
0.5	0.0002	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4
0.4	0.0003	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4
0.3	0.0003	0.5	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
0.2	0.0003	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.2	0.3
0.1	0.0003	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	.
0.0	.	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	.

Wahrscheinlicher Fehler in :

Concentration	D	ω_{H}	ω_{B}	ω_{C}	ω_{D}	ω_{E}	ω_{F}	ω_{G}
1.0	0.0002	0.2'	0.3'	0.3'	0.2'	0.3'	0.3'	0.4'
0.9	0.0002	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2
0.8	0.0002	0.3	0.1	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
0.7	0.0002	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3
0.6	0.0002	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
0.5	0.0001	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3
0.4	0.0002	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3
0.3	0.0002	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
0.2	0.0002	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
0.1	0.0002	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	.
0.0	.	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	.

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dass der wahrscheinliche Fehler in D nie die Grösse 0.0002 übersteigt. Ebenso übersteigt der Fehler in der Deviation nie 0.3'. Nehmen wir auch diese als vorkommende an, so ergibt sich daraus, da nach der früheren Tafel ein Fehler von 1' in der Deviation 0.00032 im Brechungs-exponenten beträgt, eine Unsicherheit desselben von höchstens 1 Einheit der vierten Decimale. Nehmen wir daher als Maximalfehler, die wir begehen können, an:

$$\begin{aligned} &\text{für } v_1 \text{ und } v_2 \dots \dots 0.002 \\ &\text{für } n_1, n_2 \text{ „ } N \dots \dots 0.0001 \\ &\text{„ } d_1, d_2 \text{ „ } D \dots \dots 0.0002; \end{aligned}$$

nehmen wir ferner an, dass alle Fehler zugleich im Maximo vorhanden seien und keiner den andern theilweise tilge, was wohl schwer irgendwo der Fall sein dürfte, so erhalten wir das Fehler-

maximum, welches bei unseren Beobachtungen eintreten kann; es beträgt:

Der Maximalfehler in:

Concentration	$\delta = \Delta\delta$ \pm	$\theta_{\text{II}} = \Delta\theta_{\text{II}}$ \pm	$\theta_{\text{III}} = \Delta\theta_{\text{III}}$ \pm	$\frac{\delta}{\theta_{\text{II}}} = \Delta\frac{\delta}{\theta_{\text{II}}}$ \pm	$\frac{\delta}{\theta_{\text{III}}} = \Delta\frac{\delta}{\theta_{\text{III}}}$ \pm
0.9	0.0071	0.0056	0.0056	2.33	1.95
0.8	0.0041	0.0031	0.0031	1.60	1.38
0.7	0.0032	0.0024	0.0024	1.00	0.76
0.6	0.0028	0.0022	0.0022	0.83	0.71
0.5	0.0028	0.0021	0.0021	0.54	0.76
0.4	0.0030	0.0022	0.0022	0.62	0.63
0.3	0.0035	0.0026	0.0026	0.32	0.40
0.2	0.0047	0.0035	0.0034	0.29	0.32
0.1	0.0038	0.0063	0.0062	0.36	0.41

Aus der sehr bedeutenden Grösse derselben ergibt sich, dass man wohl die Schwankungen von $\frac{\delta}{\theta}$ um eine gewisse Zahl, z. B. 2.7 aus den Beobachtungsfehlern erklären, also das Verhältniss bei allen Concentrationsgraden als constant ansehen könne; fragt man aber, ob es wahrscheinlich sei, so muss man dies entschieden verneinen.

Die regelmässige Abnahme des Verhältnisses zwischen δ und θ von den höchsten zu den niedrigsten Concentrationsgraden zeigt, dass die Fehler sich nirgends alle häufen, sondern gegenseitig wenigstens grösstentheils tilgen. Aber in einer anderen Hinsicht sind diese Formeln interessant; es ist nämlich die Grösse der möglichen Fehler so beträchtlich, dass man bei den meisten Mischungen (wo δ und θ sehr klein sind), auf dem Wege der Beobachtung schwerlich sicher wird entscheiden können, ob ihr Verhältniss ein constantes ist. Bei Salzsäure z. B. müssten die Fehler nur $\frac{1}{4}$ der oben

angegebenen betragen, um selbst in den günstigsten Fällen (den unteren Concentrationsgraden) $\frac{\delta}{\theta}$ nur auf 0.1 sicher zu haben; es müsste dann der Fehler in

$$\begin{aligned} \text{Voluminibus} &= 0.0005 \\ \text{Dichten} &= 0.00005 \\ \text{Brechungsexponenten} &= 0.00002 \end{aligned}$$

also in

$$\omega = \frac{1}{12'} = 5 \text{ Sekunden}$$

nicht überschreiten, was wohl auch die Grenze der erreichten Genauigkeit sein dürfte.

Die Grösse des Einflusses der Fehler hat übrigens noch einen anderen Nachtheil. Es geht nämlich aus unseren Beobachtungen fast mit Gewissheit hervor, dass die $\frac{\delta}{\theta}$ nicht constant sind, da aber die $\delta, \theta, \frac{\delta}{\theta}$ sich jedenfalls in Reihen nach Potenzen von v_1 und v_2 entwickeln lassen, ist es auf diese Weise sehr schwer, ja beinahe unmöglich, die Coefficienten dieser Reihen, also die Functionsform derselben aus den Daten der Beobachtung zu finden, und theoretisch dieselben allgemein abzuleiten sind noch zu wenig Anhaltspunkte vorhanden.

Um die Ergebnisse, welche man aus den bisher angestellten Beobachtungen über die Contractions- und Retardations-Coëfficienten folgern kann, leicht zu übersehen, wollen wir die Resultate derselben kurz zusammenstellen. Beschränken wir uns auf die vollständig ausgeführten, d. h. auf jene, wo nicht nur mehrere Concentrationsgrade, sondern auch die Brechungsexponenten mehrerer Farben, resp. dunklen Linien im Spectrum bestimmt wurden, so haben wir dergleichen erst an 4 Substanzen, nämlich an

SO₃
 NO₅
 Cl. H
 ClNH₄

aber schon diese zeigen uns eine grosse Mannigfaltigkeit der Verhältnisse, indem jede Substanz ihre Eigenthümlichkeit besitzt.

TABELLE I.
Werthe der δ und θ für Schwefelsäure.

Concentration	δ	θ_{II}	θ_{III}	θ_{IV}	θ_{V}	θ_{VI}	θ_{VII}	θ_{M}
0.9	- 0.3333	- 0.160	- 0.159	- 0.159	- 0.159	- 0.157	- 0.153	- 0.158
0.8	- 0.2934	- 0.139	- 0.139	- 0.139	- 0.139	- 0.137	- 0.136	- 0.138
0.7	- 0.2569	- 0.125	- 0.124	- 0.124	- 0.123	- 0.122	- 0.121	- 0.123
0.6	- 0.2734	- 0.137	- 0.138	- 0.136	- 0.136	- 0.136	- 0.134	- 0.136
0.5	- 0.2604	- 0.133	- 0.130	- 0.133	- 0.132	- 0.131	- 0.131	- 0.132
0.4	- 0.2350	- 0.126	- 0.126	- 0.126	- 0.125	- 0.126	- 0.125	- 0.126
0.3	- 0.2363	- 0.122	- 0.121	- 0.121	- 0.120	- 0.120	- 0.120	- 0.121
0.2	- 0.2447	- 0.117	- 0.116	- 0.116	- 0.115	- 0.115	- 0.115	- 0.116
0.1	- 0.2291	- 0.110	- 0.108	- 0.109	- 0.108	- 0.108	- 0.104	- 0.108

TABELLE II.
Werthe der δ und θ für Salpetersäure.

Concentration	δ	θ_{II}	θ_{III}	θ_{IV}	θ_{V}	θ_{VI}	θ_{VII}	θ_{M}
0.9	- 0.128	.	- 0.056	- 0.059	- 0.056	- 0.056	- 0.056	- 0.057
0.8	- 0.119	.	- 0.058	- 0.059	- 0.058	- 0.058	- 0.054	- 0.057
0.7	- 0.128	.	- 0.064	- 0.064	- 0.062	- 0.062	- 0.062	- 0.063
0.6	- 0.115	.	- 0.054	- 0.050	- 0.053	- 0.053	- 0.053	- 0.053
0.5	$\left. \begin{array}{l} - 0.129 \\ - 0.124 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} - 0.059 \\ - 0.059 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} - 0.062 \\ - 0.059 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} - 0.062 \\ - 0.059 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} - 0.061 \\ - 0.060 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} - 0.064 \\ - 0.059 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} - 0.061 \\ - 0.059 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} - 0.062 \\ - 0.059 \end{array} \right\}$
0.4	- 0.119	- 0.058	- 0.057	- 0.057	- 0.056	- 0.056	- 0.056	- 0.056
0.3	- 0.109	- 0.054	- 0.053	- 0.054	- 0.053	- 0.053	- 0.053	- 0.053
0.2	- 0.091	- 0.044	- 0.044	- 0.044	- 0.044	- 0.044	- 0.044	- 0.044
0.1	- 0.085	- 0.037	- 0.036	- 0.036	- 0.037	- 0.035	- 0.036	- 0.036

TABELLE III.
Werthe der δ und θ für Salzsäure.

Concentration	δ	θ_{II}	θ_{III}	θ_{IV}	θ_{V}	θ_{VI}	θ_{VII}	θ_{M}
0.9	- 0.0100	- 0.0034	- 0.0032	- 0.0036	- 0.0034	- 0.0032	- 0.0035	- 0.0034
0.8	- 0.0109	- 0.0038	- 0.0039	- 0.0041	- 0.0039	- 0.0039	- 0.0040	- 0.0039
0.7	- 0.0154	- 0.0050	- 0.0053	- 0.0052	- 0.0051	- 0.0053	- 0.0053	- 0.0052
0.6	- 0.0147	- 0.0050	- 0.0052	- 0.0052	- 0.0051	- 0.0052	- 0.0053	- 0.0052
0.5	- 0.0131	- 0.0060	- 0.0059	- 0.0059	- 0.0059	- 0.0061	- 0.0059	- 0.0059
0.4	- 0.0170	- 0.0062	- 0.0062	- 0.0062	- 0.0063	- 0.0062	- 0.0061	- 0.0062
0.3	- 0.0214	- 0.0096	- 0.0093	- 0.0089	- 0.0092	- 0.0093	- 0.0088	- 0.0092
0.2	- 0.0246	- 0.0120	- 0.0119	- 0.0120	- 0.0119	- 0.0115	- 0.0115	- 0.0118
0.1	- 0.0299	- 0.0154	- 0.0155	- 0.0151	- 0.0153	- 0.0150	- 0.0150	- 0.0152

TABELLE IV.
Werthe der δ und θ für Salmiaklösung.

Concentration	δ	θ_{II}	θ_{B}	θ_{E}	θ_{D}	θ_{G}	θ_{δ}	θ_{m}
0.9	- 0.0385	- 0.0254	- 0.0253	- 0.0258	- 0.0269	- 0.0268	- 0.0267	- 0.0262
0.8	- 0.0429	- 0.0245	- 0.0243	- 0.0249	- 0.0251	- 0.0250	- 0.0243	- 0.0247
0.7	- 0.0494	- 0.0155	- 0.0154	- 0.0155	- 0.0153	- 0.0154	- 0.0152	- 0.0154
0.6	- 0.0175	- 0.0113	- 0.0116	- 0.0114	- 0.0114	- 0.0113	- 0.0111	- 0.0114
0.5	- 0.0227	- 0.0154	- 0.0150	- 0.0148	- 0.0147	- 0.0151	- 0.0153	- 0.0151
0.4	- 0.0226	- 0.0131	- 0.0130	- 0.0130	- 0.0134	- 0.0137	- 0.0134	- 0.0133
0.3	- 0.0269	- 0.0158	- 0.0157	- 0.0158	- 0.0157	- 0.0155	- 0.0155	- 0.0157
0.2	- 0.0355	- 0.0212	- 0.0211	- 0.0212	- 0.0210	- 0.0210	- 0.0211	- 0.0211
0.1	- 0.0297

TABELLE V.
Werthe der $\frac{\delta}{\theta}$ für Schwefelsäure.

Concentration	$\frac{\delta}{\theta_{\text{II}}}$	$\frac{\delta}{\theta_{\text{B}}}$	$\frac{\delta}{\theta_{\text{E}}}$	$\frac{\delta}{\theta_{\text{D}}}$	$\frac{\delta}{\theta_{\text{G}}}$	$\frac{\delta}{\theta_{\delta}}$	$\frac{\delta}{\theta_{\text{m}}}$
0.9	2.07	2.07	2.10	2.09	2.10	2.13	2.09
0.8	2.09	2.10	2.09	2.10	2.12	2.13	2.10
0.7	2.09	2.09	2.10	2.11	2.11	2.10	2.10
0.6	1.99	1.99	2.00	2.00	2.01	2.01	2.00
0.5	1.95	2.00	1.95	1.97	1.99	1.99	1.97
0.4	1.98	1.98	1.98	2.00	1.98	2.00	1.99
0.3	1.97	1.98	1.98	2.00	2.00	2.00	1.99
0.2	2.05	2.07	2.07	2.08	2.08	2.08	2.07
0.1	2.03	2.06	2.03	2.04	2.06	2.09	2.05

TABELLE VI.
Werthe der $\frac{\delta}{\theta}$ für Salpetersäure.

Concentration	$\frac{\delta}{\theta_{\text{II}}}$	$\frac{\delta}{\theta_{\text{B}}}$	$\frac{\delta}{\theta_{\text{E}}}$	$\frac{\delta}{\theta_{\text{D}}}$	$\frac{\delta}{\theta_{\text{G}}}$	$\frac{\delta}{\theta_{\delta}}$	$\frac{\delta}{\theta_{\text{m}}'}$
0.9	.	2.28	2.17	2.28	2.28	2.28	2.26
0.8	.	2.05	2.01	2.05	2.05	2.02	2.04
0.7	.	2.00	2.00	2.05	2.05	2.05	2.03
0.6	.	2.13	(2.30)	2.17	2.17	2.17	2.16*
0.5	2.10	2.10	2.10	2.08	2.12	2.12	2.10
0.4	2.05	2.10	2.10	2.11	2.11	2.12	2.11
0.3	2.03	2.05	2.04	2.05	2.07	2.06	2.05
0.2	2.07	2.09	2.09	2.08	2.07	2.08	2.08
0.1	2.07	2.17	2.16	2.12	2.17	2.12	2.15

TABELLE VII.
Werthe der $\frac{\partial}{\theta}$ für Salzsäure.

Concentration	$\frac{\partial}{\theta_{\text{H}}}$	$\frac{\partial}{\theta_{\text{S}}}$	$\frac{\partial}{\theta_{\text{E}}}$	$\frac{\partial}{\theta_{\text{D}}}$	$\frac{\partial}{\theta_{\text{G}}}$	$\frac{\partial}{\theta_{\text{K}}}$	$\frac{\partial}{\theta_{\text{M}}}$
0.9	2.98	3.15	2.74	2.94	3.16	2.85	2.97
0.8	2.88	2.78	2.65	2.82	2.77	2.73	2.77
0.7	3.05	2.90	2.97	3.01	2.88	2.78	2.93
0.6	2.92	2.83	2.81	2.87	2.83	2.77	2.84
0.5	2.54	2.58	2.58	2.58	2.49	2.58	2.56
0.4	2.76	2.74	2.77	2.71	2.74	2.79	2.75
0.3	2.23	2.30	2.39	2.34	2.30	2.42	2.33
0.2	2.05	2.08	2.06	2.06	2.14	2.15	2.09
0.1	1.94	1.92	1.98	1.95	2.00	2.03	1.97

TABELLE VIII.
Werthe der $\frac{\partial}{\theta}$ für Salmiaklösung.

Concentration	$\frac{\partial}{\theta_{\text{H}}}$	$\frac{\partial}{\theta_{\text{S}}}$	$\frac{\partial}{\theta_{\text{E}}}$	$\frac{\partial}{\theta_{\text{D}}}$	$\frac{\partial}{\theta_{\text{G}}}$	$\frac{\partial}{\theta_{\text{K}}}$	$\frac{\partial}{\theta_{\text{M}}}$
0.9	1.51	1.52	1.49	1.43	1.44	1.45	1.47
0.8	1.75	1.76	1.72	1.71	1.72	1.76	1.74
0.7	1.25	1.26	1.26	1.25	1.26	1.28	1.26
0.6	1.55	1.54	1.54	1.54	1.55	1.58	1.55
0.5	1.47	1.51	1.54	1.54	1.51	1.48	1.51
0.4	1.73	1.73	1.74	1.69	1.65	1.68	1.70
0.3	1.70	1.72	1.70	1.71	1.73	1.74	1.72
0.2	1.67	1.69	1.68	1.69	1.69	1.69	1.69
0.1

Nur bei wenigen Lösungen und Mischungen ist der Einfluss der Fehler nicht sehr beträchtlich; unter diese ist vor allen zu zählen Schwefelsäure. Von allen bisher untersuchten Substanzen kann sie bei weitem die genauesten Resultate geben ¹⁾.

Die obige Zusammenstellung (Tab. I—VIII) lässt folgende Gesetze erkennen:

1. Die Contractions-Coëfficienten (∂) haben bei verschiedenen Substanzen sehr verschiedene Werthe. Auch bei ein und derselben

¹⁾ Es wäre sehr erwünscht, SO₂ noch einmal mit möglichst genauen Instrumenten in dieser Hinsicht zu untersuchen und wir haben uns vorgenommen, eine solche Beobachtungsreihe mit Nächsten durchzuführen.

Substanz sind dieselben nicht constant, sondern ändern mit der Concentration ihre Grösse; gewöhnlich nehmen dieselben mit wachsender Verdünnung ab, jedoch auch der umgekehrte Fall (Salzsäure) wurde bereits beobachtet.

2. Die Retardations-Coëfficienten (θ) sind ebenso variabel als die Contractions-Coëfficienten; der Gang derselben bei verschiedenen Concentrationsgraden ist dem der δ insoferne analog, als sie mit denselben gewöhnlich an Grösse zu- und abnehmen.

3. Der Gang der Werthe der Retardations - Coëfficienten (bei einem und demselben Concentrationsgrade) in den verschiedenen Linien des Spectrums ist gleichfalls ein sehr verschiedener. Bei einer Substanz, den Salmiaklösungen, sind die Schwankungen in der Grösse bei den verschiedenen Linien des Spectrums so unbedeutend, dass man dieselben für constant ansehen kann; bei Schwefelsäure zeigen dieselbe eine entschiedene Abnahme der Grösse von dem rothen zum violetten Ende des Spectrums und zwar bei allen Concentrationsgraden. Weniger deutlich tritt dies bei Salpetersäure hervor, wiewohl auch hier eine geringe Abnahme der Retardations-Coëfficienten nicht zu bezweifeln ist. Ganz anders jedoch verhält sich die Sache bei Salzsäure. Lässt man daselbst (des dort besonders grossen Einflusses der Fehler wegen) 0.9 Concentration aus der Betrachtung weg, so zeigt sich in den höheren Concentrationsgraden eine Zunahme der θ vom rothen zum violetten Ende: um 0.5 Conc. herum werden sie nahe constant, zeigen bei 0.4 Concentration schon eine Hinneigung zur Abnahme, welche bei den niederen Concentrationsgraden ganz eclatant hervortritt. Die Ursache dieser Erscheinung werden wir später umständlich besprechen.

4. Der Werth der $\frac{\delta}{\theta}$ ist der Grösse nach für jede Substanz verschieden, allein auch bei einer und derselben Substanz ändert er sich mit dem Concentrationsgrade. Ausser bei Salmiak, wo das Verhältniss bei allen nahezu constant ist, zeigt sich bei Schwefelsäure insbesondere ganz entschieden eine Abnahme desselben in den mittleren Concentrationsgraden, also ein grösseres Wachsen oder Abnehmen der θ im Verhältniss zu δ . Deutliche Spuren dieser Erscheinung zeigen sich auch an den äussersten Concentrationsgraden der Salpetersäure. Bei Salzsäure aber nimmt die Grösse des Verhältnisses bei wachsender Verdünnung stetig ab.

5. Über die Veränderungen der $\frac{\delta}{\theta}$ zwischen den verschiedenen Linien erübrigt uns nur mehr wenig zu sagen. Da der Contractions-Coëfficient bei denselben Concentrationsgraden eine Constante, die θ aber von einer Linie zur andern variabel sind, ist es natürlich auch das Verhältniss beider. Bei einer Zunahme des numerischen Werthes des Retardations-Coëfficienten wird sich dieses Verhältniss natürlich verkleinern, bei einer Abnahme vergrössern.

III.

Wir haben schon oben bemerkt, dass der empirischen Erforschung der Relationen, welche zwischen den Retardations-Coëfficienten unter einander und jener, welche zwischen diesen und den Contractions-Coëfficienten bestehen, der sehr bedeutende Einfluss der möglichen Beobachtungsfehler hindernd im Wege steht. Diese Schwierigkeit kann man dadurch umgehen, dass man diese Verhältnisse auf eine andere Weise, nämlich aus der Functionsform dieser Coëfficienten zu ermitteln sucht.

Aus der oben mitgetheilten Zusammenstellung aller Beobachtungen scheint zu folgen, dass die Grösse der Retardations-Coëfficienten, ausser von der Concentration, auch von der Farbe im Spectrum abhängt. Die daraus entstehende Frage: Ob eine Abhängigkeit des Retardations-Coëfficienten von der Farbe im Spectrum stattfindet, kann aus der früher angegebenen Differenzengleichung zur Bestimmung des Einflusses der Beobachtungsfehler beantwortet werden. Um nämlich die Wirkung des Überganges von einer Spectrallinie zur anderen zu ermitteln, hat man nur in der obigen Fehlergleichung

$$\begin{aligned} \Delta v_1 &= 0 & \Delta v_2 &= 0 \\ \Delta d_1 &= 0 & \Delta d_2 &= 0 & \Delta D &= 0 \end{aligned}$$

und für Δn_1 , Δn_2 , ΔN jene Änderungen der Brechungsexponenten zu setzen, welche dem Übergange von einer Linie zur anderen entsprechen. Man erhält so:

$$\Delta \theta = \frac{v_1 + v_2 + \delta v_1 v_2}{v_1 u_2 v_2 u_2} \Delta N - \frac{1 + v_2 u_2 \theta}{v_2 u_1 u_2} \Delta n_1 - \frac{1 + v_1 n_1 \theta}{v_1 u_1 u_2} \Delta n_2$$

$$\Delta \frac{\delta}{\theta} = - \frac{(v_1 + v_2 + \delta v_1 v_2) \delta}{r_1 v_2 n_1 n_2 \theta^2} \Delta N + \frac{(1 + v_2 n_2 \theta) \delta}{r_2 n_1 n_2 \theta^2} \Delta n_1 + \frac{(1 + v_1 n_1 \theta) \delta}{v_1 n_1 n_2 \theta^2} \Delta n_2$$

und daraus leicht:

$$\Delta \theta = \frac{1}{r_1 v_2 n_1 n_2} [(v_1 + v_2 + \delta v_1 v_2) \Delta N - (v_1 \Delta n_1 + v_2 \Delta n_2) - v_1 v_2 \theta (n_2 \Delta n_1 + n_1 \Delta n_2)]$$

$$\Delta \frac{\delta}{\theta} = - \frac{\delta}{\theta^2} \Delta \theta.$$

Mit Vernachlässigung aller die erste Ordnung überschreitenden Glieder kann man setzen:

$$(v_1 + v_2) \Delta N = v_1 \Delta n_1 + v_2 \Delta n_2.$$

Die Bedeutung dieses Ausdruckes ist eine sehr einfache. Lassen wir, um einen speciellen Fall vor Augen zu haben, Δn_1 , Δn_2 und ΔN als die Unterschiede des Brechungsexponenten der ersten und letzten Linie des Spectrums (der Linien \mathfrak{A} und \mathfrak{B}) gelten, und tragen wir auf einem Coordinatensysteme die Grösse der Concentration als Ordinate, sowie die dazu gehörige Differenz der Brechungsexponenten der ersten und letzten Spectrallinie als Abscisse auf, so fordert, wie sich leicht zeigen lässt, die Gleichung:

$$\Delta N = \frac{v_1 \Delta n_1 + v_2 \Delta n_2}{v_1 + v_2}$$

dass die Endpunkte der Abscissen alle in einer und derselben geraden Linie liegen, mit anderen Worten, dass die Ausdehnung des Spectrums gleichmässig abnehme. Ist dies auch nicht in aller Strenge der Fall, sondern liegen diese Endpunkte wahrscheinlich in einer Curve, so wird diese jedenfalls von einer Geraden in der Ausdehnung in welcher sie hier betrachtet wird, nur um eine Grösse abweichen, welche mit der Ausdehnung des Spectrums verglichen, eine Grösse höherer Ordnung darstellt. Dass der Unterschied dieser Curve von einer geraden Linie in der That selbst in der 4. Decimale des Brechungsexponenten noch ganz unmerklich sei, möge folgende Zusammenstellung der beobachteten mit den nach dieser Formel berechneten Differenzen der Brechungsexponenten beweisen.

1. Salzsäure.

Concentration	Beobachtet	Berechnet	Differenz
1.0	0.0056	0.0056	0.0000
0.9	0.0054	0.0054	0.0000
0.8	0.0053	0.0053	0.0000
0.7	0.0050	0.0051	- 0.0001
0.6	0.0048	0.0049	- 0.0001
0.5	0.0048	0.0048	0.0000
0.4	0.0046	0.0046	0.0000
0.3	0.0047	0.0044	+ 0.0003
0.2	0.0044	0.0043	+ 0.0001
0.1	0.0042	0.0041	+ 0.0001
0.0	0.0039	0.0039	0.0000

2. Salmiaklösung.

Concentration	Beobachtet	Berechnet	Differenz
1.0	0.0043	0.0043	0.0000
0.9	0.0042	0.0044	- 0.0002
0.8	0.0044	0.0044	0.0000
0.7	0.0044	0.0043	+ 0.0001
0.6	0.0044	0.0042	+ 0.0002
0.5	0.0042	0.0042	0.0000
0.4	0.0039	0.0041	- 0.0002
0.3	0.0041	0.0040	+ 0.0001
0.2	0.0040	0.0039	+ 0.0001
0.1	0.0037	0.0039	- 0.0002
0.0	0.0038	0.0038	0.0000

Bedenkt man, dass die Werthe der Ausdehnung des Spectrums für die anderen Concentrationsgrade aus den Werthen der concentrirten Substanz und des Wassers berechnet sind, welche möglicher Weise um eine, ja zwei Einheiten (eine beim ersten und eine beim letzten Brechungsexponenten) falsch sein können, welche Fehler bei der Berechnung auf alle anderen Concentrationsgrade zurückwirken; bedenkt man ferner, dass ebenso die beobachteten Werthe dieser Differenz um 1 oder 2 Einheiten unsicher sind: so wird die Annahme wohl erlaubt sein, dass der Unterschied des beobachteten und berechneten Werthes eine Folge der Beobachtungsfehler sei, insbesondere da er keinem Gesetze folgt, sondern ganz den Charakter derselben zeigt.

Ist nun dieser Unterschied für die ganze Ausdehnung des Spectrums unmerklich, so wird er es für kleinere Intervalle, etwa von einer Linie zur nächsten, um so mehr sein.

Die eben erwiesene Annahme vereinfacht bedeutend den sich für die Änderung der θ beim Übergange von einer Spectrallinie zur anderen ergebenden Ausdruck; er wird:

$$\Delta\theta = \frac{(r_1 \Delta n_1 + r_2 \Delta n_2) \delta - (r_1 + r_2) (n_2 \Delta n_1 + n_1 \Delta n_2) \theta}{(r_1 + r_2) n_1 n_2}$$

$$\Delta \frac{\delta}{\theta} = - \frac{\delta}{\theta^2} \Delta\theta.$$

Sollte nun $\frac{\delta}{\theta}$ beim Übergange von einer Linie zur anderen constant sein, so müsste es auch θ sein, d. h. es müsste

$$\Delta\theta = 0$$

sein; dies kann nur dann geschehen, wenn:

$$(v_1 \Delta n_1 + v_2 \Delta n_2) \delta - (v_1 + v_2) (n_2 \Delta n_1 + n_1 \Delta n_2) \theta = 0$$

oder

$$\frac{\delta}{\theta} = \frac{v_1 + v_2}{v_1 \Delta n_1 + v_2 \Delta n_2} (n_2 \Delta n_1 + n_1 \Delta n_2),$$

wodurch wir eine interessante Bestimmungsgleichung für $\frac{\delta}{\theta}$ erhalten. Diese Gleichung zeigt, wenn man sie in die Form:

$$\frac{\delta}{\theta} = \frac{v_1 + v_2}{(v_1 + v_2) \Delta n_1 - v_2 (\Delta n_1 - \Delta n_2)} (n_2 \Delta n_1 + n_1 \Delta n_2) \quad (3)$$

bringt, auf den ersten Blick, dass überdies $\frac{\delta}{\theta}$ bei allen Concentrationsgraden constant sein könne, wenn

$$\Delta n_1 = \Delta n_2$$

d. h. die Grösse des Spectrums bei allen Substanzen gleich gross ist. Da dies mit keiner Beobachtung harmonirt, so ist die Unmöglichkeit eines constanten Verhältnisses des Contractions- und Retardations-Coëfficienten für verschiedene Concentrationsgrade einer und derselben Substanz nachgewiesen, wenn man annimmt, θ ändere seinen Werth von einer Linie zur anderen nicht. Allein letztere Annahme ist unstatthaft. Mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit folgt dies schon aus den Beobachtungen, allein mit Gewissheit zeigt es sich, wenn man die Werthe von $\frac{\delta}{\theta}$ aus Gleichung (3) berechnet; denn die Abweichung der berechneten von den beobachteten Werthen ist nicht nur sehr bedeutend, sondern der Gang beider so verschieden, dass die Differenzen Beobachtungsfehlern unmöglich zugeschrieben werden können, wovon man sich am leichtesten aus der heispielsweise hier angeführten Salzsäure überzeugen kann.

$$\frac{\delta}{\theta_m}$$

Concentration	Beobachtet	Berechnet	Differenz
0.9	2.97	2.39	+ 0.58
0.8	2.77	2.47	+ 0.30
0.7	2.93	2.55	+ 0.38
0.6	2.84	2.64	+ 0.20
0.5	2.56	2.73	- 0.17
0.4	2.75	2.83	- 0.08
0.3	2.33	2.94	- 0.61
0.2	2.09	3.06	- 0.97
0.1	1.97	3.19	- 1.22

Lassen wir also diese Annahme fallen und suchen ohne irgend eine Hypothese die Art der Veränderung zu ermitteln, welche mit θ von einer Linie zur anderen vorgeht.

Es ist:

$$\Delta\theta = \frac{1}{(v_1 + v_2)n_1 n_2} [(v_1 \Delta n_1 + v_2 \Delta n_2) \delta - (v_1 + v_2) (n_2 \Delta n_1 + n_1 \Delta n_2)]$$

oder:

$$\frac{\Delta n_1 - \Delta n_2}{\Delta n_1} = \rho$$

$$\Delta\theta = \frac{\theta \Delta n_1}{n_1 n_2} \left[\left(1 - \frac{v_2}{v_1 + v_2} \cdot \rho \right) \frac{\delta}{\theta} - \frac{n_1 \Delta n_2 + n_2 \Delta n_1}{\Delta n_1} \right].$$

Ist noch $v_1 + v_2 = 1$, wie es bei uns immer der Fall war, so haben wir:

$$(4) \quad \Delta\theta = \frac{\theta \Delta n_1}{n_1 n_2} \left[(1 - v_2 \rho) \frac{\delta}{\theta} - \frac{n_1 \Delta n_2 + n_2 \Delta n_1}{\Delta n_1} \right].$$

Man sieht aus dieser Gleichung, dass die Änderung des θ im Allgemeinen desto kleiner werde, je kleiner es selbst ist, ausser wenn sich dabei der zweite Factor unverhältnissmässig vergrößert. Die Richtigkeit des eben Gesagten kann man an Schwefel- und Salpetersäure z. B. leicht nachweisen. Hier ist der zweite Factor bei beiden nahezu gleich (bei NO_5 ist er etwas kleiner), bei Salpetersäure aber θ bei Weitem kleiner als bei Schwefelsäure, daher bei

letzterer θ viel constanter, was mit den Resultaten der Beobachtung übereinstimmt. Allein noch mehr: es ist für die Schwefelsäure:

$$\frac{n_1 \Delta n_2 + n_2 \Delta n_1}{\Delta n_1} = 2.39$$

und für die Salpetersäure:

$$\frac{n_1 \Delta n_2 + n_2 \Delta n_1}{\Delta n_1} = 2.40$$

ferner für Schwefelsäure stets

$$\frac{\delta}{\theta} < 2.14$$

und für Salpetersäure

$$\frac{\delta}{\theta} < 2.29.$$

Da diese Grössen in unserer Formel (4) noch mit dem die Einheit nie erreichenden Factor

$$1 - v_2 \rho$$

multiplicirt sind, so ist offenbar:

$$(1 - v_2 \rho) \frac{\delta}{\theta} - \frac{n_1 \Delta n_2 - n_2 \Delta n_1}{\Delta n_1} < 0.$$

Da nun θ negativ ist, so ergibt sich, dass bei diesen beiden Substanzen die Werthe der θ vom rothen zum violetten Ende des Spectrums successive abnehmen.

Wie man aus den Tabellen (I—VIII) sieht, nimmt für SO_3 und NO_3 die Grösse des Verhältnisses $\frac{\delta}{\theta}$ gegen die mittleren Concentrationsgrade zu ab, und man sollte daher meinen, θ sei in diesen variabler als in den äusseren, besonders in den stärksten Concentrationsgraden, wo das Glied

$$\frac{v_2 \delta}{\theta} \cdot \rho$$

im Minimum ist. Begreiflicher Weise ist dem jedoch nicht so, da die rasche Abnahme der θ bei wachsender Verdünnung dies heinahe vollständig paralyisirt.

Den Verhältnissen bei SO_3 und NO_3 sehr analog, sind die bei Salmiak stattfindenden, allein bedeutend complicirter gestalten sich dieselben an der Salzsäure. Während die θ in den obersten Concentrationsgraden an Grösse zunehmen, nehmen sie in den niedersten

ab und bleiben in den mittleren beinahe constant. Allein auch die Erklärung dieser Erscheinung ist auf Grundlage der eben angegebenen Formel (4) nicht schwer. Es ist nämlich bei der Salzsäure

$$\frac{n_2 \Delta n_1 + n_1 \Delta n_2}{\Delta n_1} = 2.32$$

und die Grösse, welche wir mit ρ bezeichneten, ziemlich gross, nämlich

$$\rho = 0.32.$$

In den höheren Concentrationsgraden übersteigt aber $\frac{\delta}{\theta}$ bei Weitem 2.32, zugleich ist der Factor $1 - v_2 \rho$, wegen der Kleinheit von v_2 nahezu = 1, trägt also zur Verminderung der Grösse von $\frac{\delta}{\theta}$ fast gar nichts bei; es ist desshalb

$$(1 - v_2 \rho) \frac{\delta}{\theta} > \frac{n_2 \Delta n_1 + n_1 \Delta n_2}{\Delta n_1}$$

woraus die Zunahme der θ vom rothen zum violetten Ende des Spectrums sogleich folgt.

Bei zunehmender Verdünnung nimmt die Variabilität der θ rasch ab, denn der Factor $(1 - v_2 \rho)$ verkleinert sich rasch, so dass in den mittleren Concentrationsgraden nahezu:

$$(1 - v_2 \rho) \frac{\delta}{\theta} = \frac{n_2 \Delta n_1 + n_1 \Delta n_2}{\Delta n_1}$$

wird, wesshalb auch die θ um 0.5 herum beinahe ganz constant sind.

Bei noch grösserem Fortschritte der Verdünnung verkleinert sich nicht nur das Verhältniss $\frac{\delta}{\theta}$, sondern auch, und zwar in viel rascherem Grade $(1 - v_2 \rho)$, so dass die Differenz

$$(1 - v_2 \rho) \frac{\delta}{\theta} - \frac{n_2 \Delta n_1 + n_1 \Delta n_2}{\Delta n_1}$$

das Zeichen wechselt, wo dann die Zunahme der θ sogleich in eine Abnahme sich umwandelt. Diese Abnahme wird durch den Umstand, dass hier die θ mit der Verdünnung wachsen, um so beträchtlicher.

Man sieht aus dem bereits Gesagten, dass eine Zunahme, ein Constantbleiben oder eine Abnahme der θ von einer Spectrallinie zur anderen lediglich davon abhängt, ob:

$$\frac{\delta}{\theta} \begin{cases} < \frac{n_1 \Delta n_2 + n_2 \Delta n_1}{v_1 \Delta n_1 + v_2 \Delta n_2} \\ > \end{cases}$$

und dass sehr wohl bei einer und derselben Substanz alle drei Fälle in verschiedenen Concentrationsgraden vorkommen können ¹⁾.

Da wir ferner aus (4) das Gesetz der Zu- oder Abnahme der θ von einer Linie zur anderen kennen und sehen, dass bei einem und demselben Concentrationsgrade die Zunahme dem Δn_1 , d. h. der Entfernung der Linie von der als ersten angenommenen proportional sei, ist die Bedeutung der Grösse, welche wir θ_m nannten, leicht verständlich. Es ist nämlich der Retardations-Coëfficient einer fictiven Linie, die dem Mittel der Brechungsexponenten entspricht, also einer Linie, welche zwischen den Systemen \mathfrak{D} und \mathfrak{E} liegt. Diese Grösse (θ_m) ist von den Beobachtungsfehlern unabhängiger als jedes andere θ , daher mit Vortheil zu verwenden, will man den Gang derselben bei verschiedenen Concentrationsgraden genähert durch eine Reihe angeben, bei welcher man auf die ohnedies geringen Unterschiede der Coëfficienten bei verschiedenen Farben verzichtet.

Nachdem wir diesen Punkt erörtert, gehen wir zur Untersuchung der zweiten eben so wichtigen Frage über, ob das Verhältniss von $\frac{\delta}{\theta}$ ein rationales, und für alle Concentrationsgrade constantes ist, selbst wenn, wie wir gesehen, θ nicht constant bleibt.

Da wir oben nachgewiesen, dass die θ von Linie zu Linie ihren Werth ändern, so kann man nur noch fragen, ob $\frac{\delta}{\theta}$ bei ein und derselben Linie für alle Concentrationsgrade constant bleibt. Dass dies Verhältniss ein rationales sei, ist schon von vorne herein unwahrscheinlich, weil wir bei der Bewegung, welche wir Licht nennen, nirgends ein solches finden, indem alles durch die trigonometrischen

¹⁾ Die Erkenntniss der Natur der Änderung der θ zeigt auch, dass man dieselben nie zur Bestimmung der Dispersion der atmosphärischen Luft wird benützen können, wie wir Sitzungsberichte XXX, 433 vermuthet hatten; denn das oben Gesagte beweist, dass in der, Sitzb. XXX, angegebenen Reihe für θ die höheren, von der Dispersion abhängigen Glieder nicht zu vernachlässigen, d. h. wenigstens bei manchen Substanzen in Coëfficienten multiplicirt sind, die bei gewissen Concentrationsgraden eine beträchtliche Grösse erlangen können.

Functionen, also irrational, verbunden erscheint. Erwägt man aber die Veränderlichkeit von θ , so könnte wohl bei einer bestimmten Linie ein rationales Verhältniss herauskommen, nie aber der ganzen Länge des Spectrums nach. Betrachtet man indess die Bedingungsgleichungen, so ist es nicht nur höchst unwahrscheinlich, dass es ein rationales, sondern auch, dass es ein constantes Verhältniss sei.

Die δ und θ ändern ihren Werth mit der Concentration, sind also Functionen der Volumina; man kann daher, wenn man die Beziehung

$$v_1 + v_2 = 1$$

festhält,

$$\delta = \alpha (1 + \alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_1^2 + \alpha_3 v_1^3 + \dots)$$

$$\theta = \beta (1 + \beta_1 v_1 + \beta_2 v_1^2 + \beta_3 v_1^3 + \dots)$$

also

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\theta} &= \frac{\alpha}{\beta} \cdot \frac{1 + \alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_1^2 + \alpha_3 v_1^3 + \dots}{1 + \beta_1 v_1 + \beta_2 v_1^2 + \beta_3 v_1^3 + \dots} \\ &= \frac{\alpha}{\beta} \left[1 + (\alpha_1 - \beta_1) v_1 + \left\{ (\alpha_2 - \beta_2) - \beta_1 (\alpha_1 - \beta_1) \right\} v_1^2 + \right. \\ &\quad \left. \left\{ (\alpha_3 - \beta_3) - \beta_2 (\alpha_1 - \beta_1) + \beta_1^2 (\alpha_1 - \beta_1) \right\} v_1^3 + \dots \right] \end{aligned}$$

setzen. Soll nun $\frac{\delta}{\theta}$ für alle Concentrationsgrade bei ein und derselben Linie constant sein, so muss nicht blos

$$\alpha_1 = \beta_1$$

$$\alpha_2 = \beta_2$$

$$\alpha_3 = \beta_3$$

$$\vdots$$

sondern auch die Variabilität der θ nur in β liegen, zu welcher Annahme uns gar nichts berechtigt. Es liesse sich dies auch noch auf folgende Art erweisen. Ändert man bei einer Spectrallinie bleibend den Concentrationsgrad nur um ein Geringes, so könnte man die dadurch in δ , θ , $\frac{\delta}{\theta}$ hervorgebrachten Änderungen mit Hilfe der früheren Differenzgleichung dadurch untersuchen, dass man:

$$\Delta d_1 = 0 \qquad \Delta d_2 = 0$$

$$\Delta n_1 = 0 \qquad \Delta n_2 = 0$$

und für Δv_1 , Δv_2 , ΔD , ΔN die entsprechenden Änderungen setzte. Führt man dann die Bedingung der Constanz von $\frac{\delta}{\theta}$ ein, so erhält

man wieder eine Bestimmungsgleichung für $\frac{\delta}{\theta}$. Ob indess diese erfüllt sei, davon kann man sich so lange nicht überzeugen, als das Verhältniss der Änderungen Δv_1 , Δv_2 , ΔD , ΔN zu einander oder wenigstens das $\frac{\Delta D}{\Delta N}$ nicht bekannt ist, welches letztere schon hinreichend ist, wenn man durch schickliche Bewerkstellung des Überganges von einer Concentration zur anderen die Δv_1 und Δv_2 aus der Gleichung heraus schafft. Da man aber nicht einmal $\frac{\Delta D}{\Delta N}$ kennt, muss man auf eine andere Weise zum Ziele zu gelangen suchen.

Sei δ der Contractions-Coëfficient für einen beliebigen Concentrationsgrad, $\theta_{\mathfrak{N}}$ der zu demselben gehörige Werth des Retardations-Coëfficienten für die Linie \mathfrak{N} und seien δ' und $\theta_{\mathfrak{N}'}$ diese Grössen für irgend einen anderen Concentrationsgrad, so muss unter der Voraussetzung eines constanten Verhältnisses beider bei allen Concentrationsgraden (für eine und dieselbe Spectrallinie)

$$\frac{\delta}{\theta_{\mathfrak{N}}} = \frac{\delta'}{\theta_{\mathfrak{N}'}}$$

Geht man von der Linie \mathfrak{N} zu einer anderen, etwa der Linie x über und seien die Retardations-Coëfficienten für dieselbe θ_x , θ_x' , so muss auch

$$\frac{\delta}{\theta_x} = \frac{\delta'}{\theta_x'}$$

sein. Nun kann man nach den früheren:

$$\begin{aligned} \theta_x &= \theta_{\mathfrak{N}} + \Delta\theta \\ \theta_x' &= \theta_{\mathfrak{N}'} + \Delta\theta' \end{aligned}$$

setzen, es ist also auch:

$$\frac{\delta}{\theta_{\mathfrak{N}} + \Delta\theta} = \frac{\delta'}{\theta_{\mathfrak{N}'} + \Delta\theta'}$$

welche Gleichung mit der oben angeführten:

$$\frac{\delta}{\theta_{\mathfrak{N}}} = \frac{\delta'}{\theta_{\mathfrak{N}'}}$$

combinirt, zu folgender Relation führt:

$$\frac{\delta}{\delta'} = \frac{\Delta\theta}{\Delta\theta'}$$

Bedeutet ferner v_1, v_2 die Volumina der concentrirten Substanz und des Wassers im ersten Falle und v', v'' dieselben Grössen bei der anderen Concentration, so ist nach unseren früheren Formeln:

$$\Delta H = \left[\left(1 - \frac{v_2}{v_1 + v_2} \rho \right) \frac{\delta}{\theta_{\alpha}} - \frac{n_1 \Delta n_2 + n_2 \Delta n_1}{\Delta n_1} \right] \frac{\theta_{\alpha} \Delta n_1}{n_1 n_2}$$

$$\Delta H' = \left[\left(1 - \frac{v''}{v' + v''} \rho \right) \frac{\delta'}{\theta'_{\alpha}} - \frac{n_1 \Delta n_2 + n_2 \Delta n_1}{\Delta n_1} \right] \frac{\theta'_{\alpha} \Delta n_1}{n_1 n_2}$$

also auch:

$$\frac{\delta}{\delta'} = \frac{\left(1 - \frac{v_2}{v_1 + v_2} \rho \right) \frac{\delta}{\theta_{\alpha}} - \frac{n_1 \Delta n_2 + n_2 \Delta n_1}{\Delta n_1}}{\left(1 - \frac{v''}{v' + v''} \rho \right) \frac{\delta'}{\theta'_{\alpha}} - \frac{n_1 \Delta n_2 + n_2 \Delta n_1}{\Delta n_1}} \cdot \frac{\theta_{\alpha}}{\theta'_{\alpha}}$$

Führt man die Berechnung aus, so erhält man nach allen Reductionen:

$$(5) \quad v_2 v'' \left(\frac{v'}{v''} - \frac{v_1}{v_2} \right) \rho = 0$$

als Bedingungsgleichung, dass $\frac{\delta}{\theta}$ für ein und dieselbe Spectrallinie bei allen Concentrationsgraden constant sei. Da nun hier von verschiedenen Concentrationsgraden die Rede ist, also unmöglich

$$\frac{v'}{v''} = \frac{v_1}{v_2}$$

sein kann, so ist die Gleichung (5) nur durch die Supposition

$$\rho = 0$$

daher

$$\Delta n_1 = \Delta n_2$$

zu erfüllen, eine Gleichung, der wir schon früher begegneten. Man sieht daraus, dass die Constanz des Verhältnisses beider Grössen nur durch den Umstand verhindert wird, dass die Ausdehnung des Spectrums (d. h. der Unterschied der Brechungsexponenten der Linien \mathfrak{A} und \mathfrak{B}) nicht bei allen Substanzen gleich gross ist. Doch sieht man daraus gleich, dass je kleiner diese Differenz ist, das Verhältniss zwischen den einzelnen Concentrationsgraden desto geringeren Schwankungen unterliegt, was auch die Beobachtungen bestätigen.

Es folgt daher aus diesen Untersuchungen, dass weder die Retardations-Coëfficienten von einer Linie des Spectrums zur anderen einen constanten Werth behalten, indem dieselben gegen das violete Ende hin bald an Grösse zunehmen, bald abnehmen, sondern dass auch das Verhältniss des Contractions-Coëfficienten zum Retardations-Coëfficienten bei jeder Concentration wechselt.

Es würde sich jetzt darum handeln, die Functionsform dieser Grössen zu ermitteln. Ehe wir dies unternehmen, können wir nicht unterlassen, noch auf eine Eigenthümlichkeit der Formeln:

$$\delta = \frac{v_1 d_1 + v_2 d_2 - D(v_1 + v_2)}{D v_1 v_2}$$

$$N = \frac{v_1 n_1 + v_2 n_2 + \theta v_1 v_2 n_1 n_2}{v_1 + v_2 + \delta v_1 v_2}$$

bei einem speciellen Falle aufmerksam zu machen. Es ist nämlich jener, wo die Brechungsexponenten von einer gewissen Zahl etwa a nur um Grössen erster Ordnung, d. h. um solche Grössen abweichen, dass man die Quadrate derselben vernachlässigen kann. Es sei also:

$$\begin{aligned} n' &= a + \alpha \\ n'' &= a + \beta \\ N &= a + \gamma \end{aligned}$$

dann ist unter obiger Voraussetzung:

$$\theta = \frac{v_1 v_2 \delta (a + \beta - \gamma) + a v_1 + \beta v_2 - \gamma (v_1 + v_2)}{v_1 v_2 a^2}. \quad (6)$$

Dieser Fall ist deshalb wichtig, weil er bei einer ganzen grossen Gruppe von Körpern vorkommt, nämlich bei Gasen. Hier ist:

$$a = 1$$

und α, β, γ sind Grössen, welche erst in der vierten Decimale zählende Ziffern haben; zugleich sind, wenn man nach der Volumtheorie rechnet, v_1 und v_2 einfache ganze Zahlen, es ist deshalb für dieselben bis in die vierte Decimale hinauf

$$\delta = \theta.$$

In der schon öfter erwähnten Abhandlung hatte Herr Handl das anfangs überraschende Resultat gefunden, dass für alle Gase

$$\delta = \theta$$

sei; er hielt es für nicht unwahrscheinlich, dass beide vollkommen gleich wären und dass die Abweichungen nur den nicht vollkommen richtigen Beobachtungen Dulong's zuzuschreiben seien. Unsere Formel (6) beweist aber, dass δ nicht gleich θ sein könne, sondern nur näherungsweise, denn der Ausdruck

$$\frac{(a + \beta - \gamma) r_1 r_2 \delta + a r_1 + \beta r_2 - \gamma (r_1 + r_2)}{r_1 r_2}$$

kann im Allgemeinen der Nulle nicht gleich werden. Übrigens zeigt eine genauere Betrachtung der Formeln, aus welchen δ und θ berechnet wird, dass diese Eigenthümlichkeit bei den Gasen ja schon in eben diesen Formeln liege, und dass man daher unter der Voraussetzung $\delta = \theta$ durchaus nicht den Brechungsexponenten eines noch nicht gemessenen Gases rechnen könne, weil man dadurch einen Fehler in der vierten Decimale des Brechungsexponenten hegehen, denselben also eigentlich gar nicht finden würde.

Um die Functionsform der δ und θ zu bestimmen, fehlen uns, wie wir schon einmal bemerkten, bis jetzt alle Anhaltspunkte; es bleibt daher nichts anderes übrig als diese Grössen, welche sich mit der Concentration ändern, nach Potenzen derselben zu entwickeln.

Wir wollen diese Reihen nur für θ_m und $\frac{\delta}{\theta_m}$ entwickeln. Wir setzen:

$$\begin{aligned} \delta &= a (1 + a_1 v_1 + a_2 v_1^2 + a_3 v_1^3 + \dots) \\ \theta_m &= b (1 + \beta_1 v_1 + \beta_2 v_1^2 + \beta_3 v_1^3 + \dots) \\ \frac{\delta}{\theta_m} &= c (1 + \gamma_1 v_1 + \gamma_2 v_1^2 + \gamma_3 v_1^3 + \dots) \end{aligned}$$

und suchten nach der Methode der kleinsten Quadrate für alle Concentrationsgrade die wahrscheinlichsten Werthe von $a, b, c, a, \beta, \gamma \dots$ zu ermitteln. Wir geben hier bloß die Resultate der an Salzsäure ausgeführten Berechnung; für sie ist:

$$\begin{aligned} \delta &= -0.0382 (1 - 2.402 v_1 + 3.469 v_1^2 - 1.880 v_1^3 + \dots) \\ \theta &= -0.0207 (1 - 2.959 v_1 + 4.040 v_1^2 - 1.984 v_1^3 + \dots) \\ \frac{\delta}{\theta} &= 1.449 (1 + 2.469 v_1 - 1.648 v_1^2 + 0.302 v_1^3 - \dots) \end{aligned}$$

Diese Reihen lassen weder jede für sich ein Gesetz erkennen, noch ist der Gang derselben für alle 3 Grössen analog. Übrigens zeigen dieselben, dass selbst bei $\frac{\delta}{\theta}$ die höheren Glieder keineswegs zu vernachlässigen sind, sondern dass sie einen bedeutenden Ein-

fluss ausüben. Berechnungen derselben Art, an den anderen Substanzen ausgeführt, gaben ähnliche Reihen, nur sind die Coëfficienten der höheren Glieder, insbesondere bei δ , bedeutend grösser. Eine sehr langsame Convergenz, wenigstens in den ersten Gliedern, zeigt sich bei allen diesen Reihen; ob diese jedoch in der Natur dieser Grössen begründet sei, oder ob der beträchtliche Einfluss der Beobachtungsfehler, durch welchen natürlich die Coëfficienten der höheren Glieder am meisten entstellt werden, Ursache derselben ist, lässt sich vorläufig noch nicht mit Sicherheit ermitteln. Der Umstand, dass diese Erscheinung bei allen bisher gemessenen Substanzen vorkommt, spricht nicht sehr zu Gunsten der letzteren Ansicht, und dürfte vielleicht eine Andeutung sein, dass die δ , θ und $\frac{\delta}{\theta}$ bei verschiedenen Concentrationsgraden nicht stets einem und demselben Gesetze folgen, d. h. dass der Gang derselben durch eine einzige Reihe nicht für alle Concentrationen dargestellt werden könne.

Es sei nur noch die Bemerkung hinzugefügt, dass die Abnahme des Verhältnisses $\frac{\delta}{\theta}$ gegen die mittleren Concentrationsgrade darauf führt, dass die Reihe für dasselbe folgende Form habe :

$$\frac{\delta}{\theta} = A (1 + B v_1 v_2 + \dots)$$

oder

$$\frac{\delta}{\theta} = A (1 + B v_1 - B v_1^2 + \dots)$$

In der That genügen auch diese zwei Glieder den Beobachtungen an Schwefelsäure, Salpetersäure und Salmiaklösung so vollständig als man es erwarten kann.

Zuletzt dürfte es vielleicht nicht unangemessen sein, zu zeigen, wie man nach einer anderen Anschauungsweise die Grösse der Contraction und Retardation berechnen kann. Setzt man nämlich:

$$V = \lambda (v_1 + v_2)$$

$$VN = \mu (v_1 n_1 + v_2 n_2)$$

so ist

$$\lambda = \frac{r_1 \delta_1 + r_2 \delta_2}{(r_1 + r_2) D}$$

$$\mu = \frac{r_1 \delta_1 + r_2 \delta_2}{r_1 n_1 + r_2 n_2} \cdot \frac{D}{N}$$

Dadurch erhält man den Vortheil, dass die mit λ und μ bezeichneten Grössen reine Verhältnisszahlen, d. h. von der Volumseinheit unabhängig und den sonst mit den Namen Coëfficienten bezeichneten Grössen ganz analog werden; zugleich sind diese Ausdrücke nicht nur von den Beobachtungsfehlern weniger afficirt, sondern auch bei den verschiedenen Concentrationsgraden nahezu gleichmässig.

Zum Schlusse sei es uns erlaubt, mit dem wärmsten Danke der Liberalität zu gedenken, mit welcher Herr Regierungsrath Ritter v. Eттingshausen auch bei dieser Arbeit alle nöthigen Apparate und sonstige Hilfsmittel uns zukommen liess.